



Universidad  
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

PROYECTO FIN DE CARRERA  
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL  
MECÁNICA

COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE  
ALEACIONES DE ALUMINIO DE LA  
SERIE 2XXX SINTERIZADAS.  
ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA  
ALEACIÓN MECÁNICA Y ADICIONES  
DE SN Y TICN

Autor: Enrique Santos Sánchez

Tutor: Elisa Ruiz Navas

Director: Javier Hidalgo García

Leganés, Abril de 2011



Título: Comportamiento térmico de aleaciones de aluminio de la serie 2xxx sinterizadas. Estudio de la influencia de la aleación mecánica y adiciones de Sn y TiCN

Autor: Enrique Santos Sánchez

Tutor: Elisa Ruiz Navas

Director: Javier Hidalgo García

## EL TRIBUNAL

Presidente: \_\_\_\_\_

Vocal:  
\_\_\_\_\_

Secretario:  
\_\_\_\_\_

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día \_\_ de \_\_\_\_\_ de 20\_\_ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE



# **Resumen**

Las principales propiedades que hacen del aluminio un material atractivo son su baja densidad, su buena resistencia mecánica específica, su ductilidad y su elevada resistencia a la corrosión. Debido a la combinación única de estas propiedades, los materiales base aluminio están cada vez más integrados y demandados en la sociedad actual.

Las propiedades termomecánicas de los metales y sus aleaciones se pueden mejorar mediante la utilización de diversos tipos de refuerzos; pueden ser fibras de cerámica como el carburo de silicio, o bien del tipo óxido de aluminio y nitruro de aluminio.

En el presente proyecto se ha estudiado la influencia en el comportamiento térmico y la microestructura la adición de trazas de estaño y la incorporación de un refuerzo cerámico en la aleación base, Alumix 123, perteneciente a la serie 2xxx, además de estudiar la influencia del tipo de proceso pulvimetalúrgico en la aleación/material compuesto, como es la aleación mecánica por medio de una molienda de alta energía. Para ello se ha realizado una caracterización térmica, microestructural y de la dureza de los distintos materiales.

## **Abstract**

Aluminium is characterized by its low density, high specific strength and a good corrosion resistance. Due to this unique combination of properties, aluminium based materials are more involved and demanded in the society everyday life.

In the present study it has been analyzed the effect of tin traces and the incorporation of ceramic reinforcement to an Alluminium alloy, Alumix 123, belonged to the 2xxx series, it has also been studied the influence of the type of powder metallurgy process in the alloy/composite, such as mechanical alloying by means of a high energy milling step. For this purpose thermal, hardness measurement and microstructural characterization of the different materials has been carried out.





|  |    |
|--|----|
| <u>1. Objetivos</u> .....  | 3  |
| <u>2. Antecedentes</u> .....   | 4  |
| 2.1. El aluminio: estructura y propiedades.....                      | 4  |
| 2.2. Las aleaciones de aluminio .....                                | 5  |
| 2.3. Materiales compuestos.....                                      | 8  |
| 2.3.1. Clasificación de los materiales compuestos.....               | 10 |
| 2.3.2. Materiales compuestos de matriz metálica .....                | 12 |
| 2.3.3. Aplicaciones de los MMC .....                                 | 14 |
| 2.4. Pulvimetalurgia .....   | 15 |
| 2.4.1. Obtención del polvo.....                                      | 17 |
| 2.4.2. Mezcla del polvo.....   | 18 |
| 2.4.3. Compactación .....  | 19 |
| 2.4.4. Sinterización .....   | 20 |
| 2.5. Aleación mecánica.....  | 26 |
| 2.5.1.-Proceso de aleación mecánica .....                            | 28 |
| 2.6.-Sinterización con fase líquida.....                             | 29 |
| 2.6.1.-Etapas .....  | 31 |
| 2.6.2.-Variables cinéticas y termodinámicas .....                    | 33 |
| <u>3. Procedimiento experimental</u> .....                           | 37 |
| 3.1. Introducción .....  | 37 |
| 3.2. Materiales de partida.....                                      | 38 |
| 3.3. Proceso de fabricación de las muestras.....                     | 40 |
| 3.4. Caracterización de las muestras .....                           | 42 |
| 3.4.1. Caracterización de los diagramas de equilibrio de fases ..... | 42 |
| 3.4.2. Caracterización microestructural .....                        | 43 |
| 3.4.3. Caracterización térmica .....                                 | 50 |
| 3.4.4. Dureza .....  | 53 |
| <u>4: Resultados y discusión</u> .....                               | 55 |
| 4.1. Introducción .....  | 55 |
| 4.2. Caracterización de los diagramas de equilibrio de fases .....   | 55 |
| 4.3. Caracterización térmica y microestructural .....                | 62 |





|   |     |
|---|-----|
| 4.3.1. Alumix 123 .....                                       | 63  |
| 4.3.2. Alumix 123 aleado mecánicamente .....                  | 66  |
| 4.3.3. Alumix 123 + Sn .....                                  | 69  |
| 4.3.4. Alumix 123 aleado mecánicamente + Sn .....             | 71  |
| 4.3.5. Alumix 123 + Sn aleado mecánicamente .....             | 75  |
| 4.3.6. Alumix 123 + TiCN .....                                | 78  |
| 4.3.7. Alumix 123 aleado mecánicamente + TiCN .....           | 81  |
| 4.3.8. Alumix 123 + Sn + TiCN .....                           | 84  |
| 4.3.9. Alumix 123 aleado mecánicamente + SN + TiCN .....      | 87  |
| 4.3.10. Alumix 123 + Sn aleados mecánicamente + TiCN .....    | 90  |
| 4.4.-Comparativa de los resultados de las calorimetrías ..... | 93  |
| 4.5.-Caracterización de la dureza .....                       | 95  |
| <br>  |     |
| <u>5. Conclusiones</u> .....                                  | 98  |
| <br>  |     |
| <u>6. Líneas futuras de investigación</u> .....               | 99  |
| <br>  |     |
| <u>7. Bibliografía</u> .....                                  | 100 |



## **1. Objetivos**

El objetivo de este proyecto fin de carrera es estudiar la influencia que tienen sobre la dureza, el comportamiento térmico y la microestructura la adición de trazas de estaño o refuerzo cerámico, y las etapas de molienda de alta energía en la aleación Alumix 123 obtenida por compactación y sinterización



## **2. Antecedentes**

### **2.1. El aluminio: estructura y propiedades**

El aluminio (Al) es un metal que reúne una serie de propiedades mecánicas excelentes dentro del grupo de los metales no férreos, de ahí su elevado uso industrial.

Las propiedades del aluminio dependen de un conjunto de factores, de entre ellos, es extremadamente importante la influencia de los aleantes. El aluminio, normalmente, contiene otros elementos, incluso en el aluminio puro, tales como las impurezas (Fe y Si) que determinan, de forma considerable, sus propiedades mecánicas. Los aleantes mayoritarios presentes en el aluminio son: silicio (Si), magnesio (Mg), zinc (Zn), cobre (Cu) y manganeso (Mn).

Respecto a su estructura, los átomos en el aluminio sólido se ordenan en una red tridimensional con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC).

En la CCC, los átomos están situados en los vértices de la celdilla unidad y en el centro de sus caras, como se observa en la siguiente figura. [16]

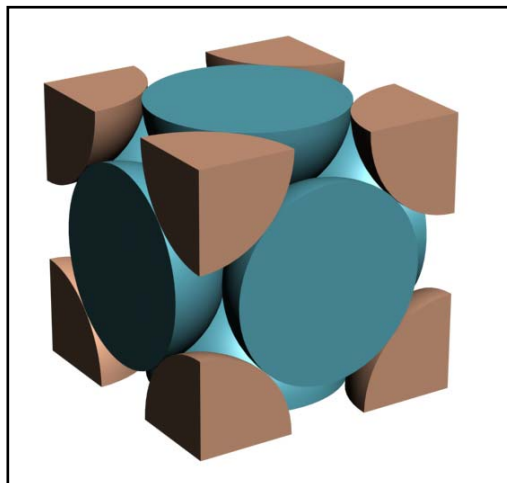


Figura 2.1. Estructura cristalina centrada en las caras



Los valores de las propiedades más importantes del Al así como sus características estructurales se recogen en la siguiente tabla. [18]

Tabla 2.1. Características estructurales y propiedades del Al

| <b>Características estructurales y propiedades del Al</b> |  |                        |                                      |
|---|--|------------------------|--------------------------------------|
| <b>Estructura</b>   | <b>Símbolo</b>                                 | <b>Al</b>              |                                      |
|   | Número atómico                                 | 13                     |                                      |
|   | Peso atómico                                   | 26,98154               | u.m.a.                               |
|   | Volumen atómico                                | 9,996.10 <sup>-6</sup> | m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>    |
|   | Estr. Cristalina                               | FCC                    | A1                                   |
|   | Densidad empaquetamiento                       | 74                     | %                                    |
|   | N. de coordinación                             | 12                     |                                      |
|   | Parámetro de red                               | 0,40496                | nm                                   |
|   | Distancia interatómica mínima                  | 0,28635                | nm                                   |
| <b>Propiedades</b>  | <b>Densidad</b>                                | <b>2,6989</b>          | <b>g.cm<sup>3</sup></b>              |
|   | Módulo de Young                                | 66,6                   | GPa, o<br>kN.m <sup>-1</sup>         |
|   | Resistencia a la tracción                      | 230-570                | MPa                                  |
|   | Límite elástico                                | 215-505                | MPa                                  |
|   | % Elongación                                   | 10-25                  | %                                    |
|   | Coeficiente de expansión<br>entre 20°C y 100°C | 1,85                   | %                                    |
|   | Módulo de Poisson                              | 0,35                   |                                      |
|   | T <sup>a</sup> de Fusión                       | 660,2                  | °C                                   |
|   | Calor latente de fusión                        | 390                    | kJ.kg <sup>-1</sup>                  |
|   | Energía de activación para<br>la autodifusión  | 120                    | kJ.mol <sup>-1</sup>                 |
|   | Conductividad eléctrica                        | 37,67                  | m.Ω. <sup>-1</sup> .mm <sup>-2</sup> |
|   | Conductividad térmica                          | 235                    | W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>   |
|   | Tensión superficial (660°)                     | 0,86                   | N.m <sup>-1</sup>                    |
|   | Viscosidad (700°)                              | 1,1                    | mN.s.m <sup>-2</sup>                 |
|   | Calor de combustión                            | 31                     | MJ.kg <sup>-1</sup>                  |

## 2.2. Las aleaciones de aluminio

El aluminio puro es un metal poco usado debido a sus bajas propiedades mecánicas, por lo que principalmente se utiliza combinado con otros elementos, con la



finalidad de mejorar dichas propiedades. Como se ha comentado anteriormente sus principales aleantes son silicio (Si), magnesio (Mg), zinc (Zn), cobre (Cu), manganeso (Mn). Los efectos que ejercen los principales elementos de aleación sobre las propiedades del aluminio se citan a continuación:

- Cadmio: Eleva la resistencia a la corrosión.
- Cobre: Es muy poco soluble en el aluminio (0.2% a temperatura ambiente y 5.7% a 548°C) y forma con el aluminio el compuesto intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$  producto de una reacción eutéctica. Facilita la colabilidad y desgasificación, disminuyendo la resistencia a la corrosión. Se emplea tanto en las aleaciones para colada como para forja.
- Cinc: Es más soluble que el cobre y forma con el aluminio el compuesto intermetálico ( $\text{Al}_2\text{Zn}_3$ ) que las hace más frágiles. Facilita la colabilidad y desgasificación mejorando mucho las propiedades mecánicas, disminuyendo la resistencia a la corrosión; aumenta la dureza en frío. Por lo general este elemento se adiciona asociado al cobre.
- Magnesio: Como es un elemento de muy baja densidad, sus aleaciones con el aluminio resultan más ligeras que éste. Se disuelve sólo parcialmente (17.4% a 450°C) y forma el compuesto intermetálico  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$ . Facilita la colabilidad, mejora las características mecánicas y la resistencia a la corrosión.
- Manganeso: La característica fundamental de la adición de este elemento es la de mejorar la resistencia a la corrosión. Solo se emplea en aleaciones de forja, a las que confiere buenas características de resistencia.
- Níquel: Confiere buenas características mecánicas a las aleaciones de forja. Disminuye la colabilidad.
- Silicio: Este elemento es insoluble en el aluminio, hace que la contracción de solidificación sea inferior a la de las restantes aleaciones de moldeo. Mejora las características mecánicas.
- Titanio. Afina el grano de las aleaciones de moldeo y mejora todas las características mecánicas, especialmente la resistencia a la fatiga. [19]



Las aleaciones de aluminio, se pueden clasificar igualmente, atendiendo a su método de obtención o procesado, en los siguientes tipos:

Para Forja: Se conforman mediante deformación plástica. Sus propiedades quedan controladas por endurecimiento, por deformación, endurecimiento por solución sólida y control del tamaño de grano.

Para Fundición: La gran cantidad de Si causa la reacción eutéctica, dándoles bajos puntos de fusión, una fluencia adecuada y baja temperatura de fusión. El enfriamiento rápido obtenido en la fundición a presión o en molde permanente incrementa la resistencia. Se pueden endurecer algunas aleaciones por solución sólida y por dispersión. [20]

Las aleaciones de Al, tanto las forjadas como las de fundición, se clasifican según el elemento aleante usado (el que esté en mayor proporción). Los elementos aleantes más usados son los indicados en la siguiente figura:

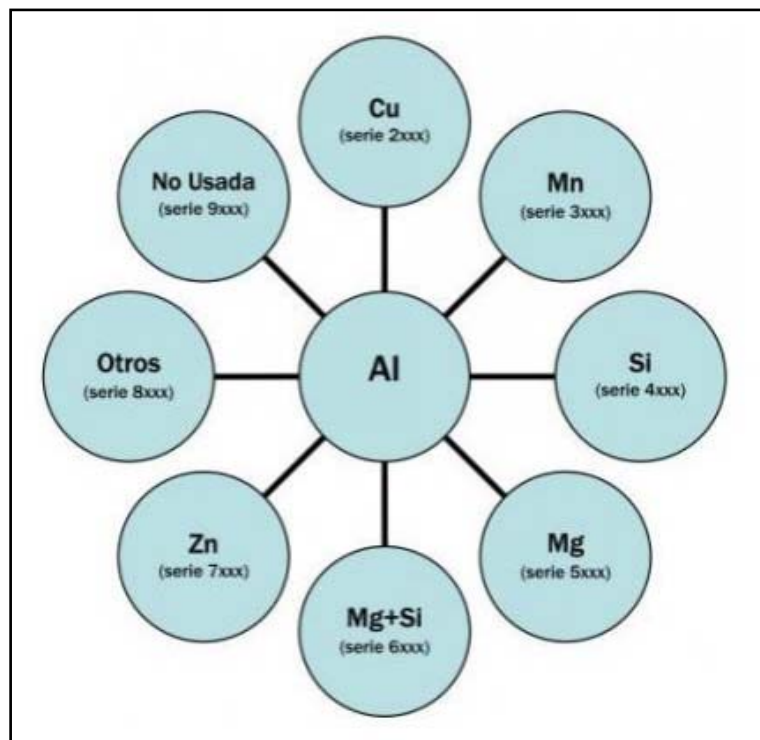


Figura 2.2. Clasificación de las aleaciones de Al según su elemento aleante [20]



Se tratará con un poco mas de detenimiento en las aleaciones de la serie 2xxx, por su relevancia en este proyecto, centrado en la aleación denominada Alumix 123 y de la que posteriormente se hablará.

En este tipo de aleaciones el principal elemento aleante es el cobre (Cu), aunque con relativa frecuencia también se haya presente el Mg. Las características de la serie son, principalmente, buena relación dureza / peso y mala resistencia a la corrosión. En lo referente a la primera característica cabe decir que, normalmente, las aleaciones de esta serie tienen que ser sometidas a tratamientos de solubilidad y a veces de envejecimiento para mejorar sus propiedades mecánicas. [21]. Una vez realizado el tratamiento anterior, la serie 2xxx presenta unas propiedades mecánicas que son del orden, y a veces superiores, a las de los aceros bajos en carbono.

El efecto de los tratamientos térmicos en estos productos es el aumento de la dureza con una disminución de la elongación.

En lo referente a la resistencia a la corrosión, estas aleaciones generalmente son galvanizadas con aluminio de alta pureza o con aleaciones de la serie 6xxx, lo que produce el aumento de su resistencia a la corrosión intergranular.

Los usos más frecuentes que se dan a estos aluminios son (generalmente en lugares donde sea necesaria una alta relación dureza-peso), en las ruedas de los camiones y de los aviones, en la suspensión de los camiones, en el fuselaje de los aviones, en estructuras que requieran buena dureza a temperaturas superiores a 150 °C. Salvo la aleación 2219, estas aleaciones presentan una mala soldabilidad, pero una maquinabilidad muy buena. [16]

## 2.3. Materiales compuestos

A lo largo de la historia hay una gran variedad de ejemplos de utilización de materiales compuestos (MC) como puede ser la utilización de adobe y paja como material de construcción, al igual que el hormigón, introducido por los romanos. En la naturaleza también se observan gran variedad de casos como pueden ser la estructura



ósea formada por fibras de colágeno y una matriz de hidroxapatita o la madera con fibras de celulosa en una matriz de lignina. [1]

Los MC, por tanto, están formados por la unión de una resina o matriz (fase continua, o material ligante) con otro material más resistente (fase discontinua o dispersa, o material reforzante), generalmente fibras, ver figura 2.1. El material compuesto resultante presenta, por lo general, propiedades que mejoran a las de los originales. [2]

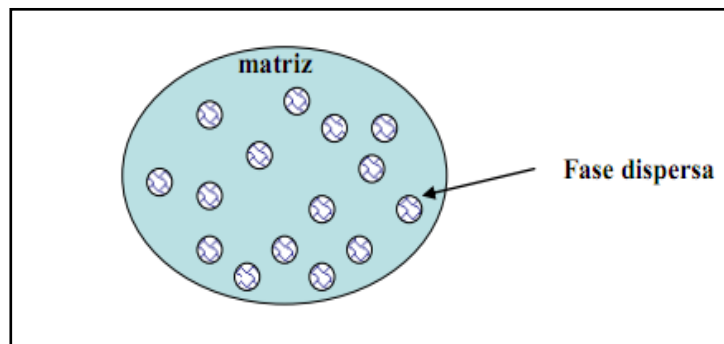


Figura 2.3. Fases en un MC

El reto actual de los materiales compuestos, consiste en buscar las mejores asociaciones refuerzo-matriz, para proporcionar cada vez materiales con mejores prestaciones para el fin que son concebidos.

Las aplicaciones actuales exigen materiales de baja densidad y buenas propiedades mecánicas (elevada rigidez y resistencia). Esta combinación de propiedades no se puede conseguir con los materiales convencionales: metales, polímeros y cerámicos aisladamente, por el contrario estas mejoras solo se alcanzan mediante la combinación de todos ellos lo que está dando lugar al desarrollo de una amplia gama de composites. [2], [3]

El uso de materiales compuestos supone una serie de ventajas, tales como:

- Alta resistencia específica (resistencia/densidad) y rigidez específica (rigidez/densidad).
- Posibilidad de adaptar el material al esfuerzo requerido gracias a la anisotropía que se puede alcanzar en el diseño del propio compuesto.





- Formas complicadas del producto final, conseguidas mediante un abanico amplio de técnicas para su transformación.

También, son a tener en cuenta las dificultades a superar, tales como:

- Necesidad de un control riguroso de la fabricación. El método empleado en su obtención, influye directamente en las propiedades del material.
- Elevados precios de las materias primas que sirven de matrices y fibras.
- Reducción de la ductilidad de los materiales.

En la siguiente figura (figura 2.4.) se observa, esquemáticamente, las propiedades mecánicas de la matriz, del refuerzo, y del material compuesto obtenido a partir de la combinación de ambos. [4]

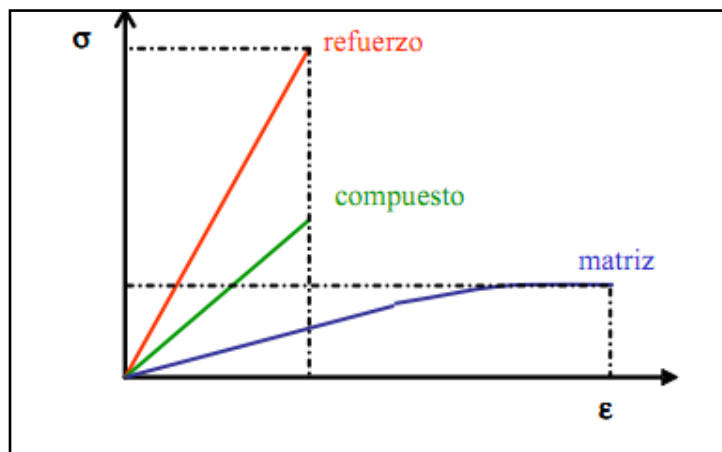


Figura 2.4. Propiedades mecánicas MC [4]

### 2.3.1. Clasificación de los materiales compuestos

En un material compuesto, como se ha comentado anteriormente, se pueden diferenciar dos componentes. El componente continuo, es el que se considera la matriz del mismo y el material discontinuo o reforzante, generalmente el más resistente. En la figura 2.5. aparecen los diferentes tipos de materiales que pueden estar presentes en los MC, tanto formando parte de la matriz, como parte del material de refuerzo. [2], [14]

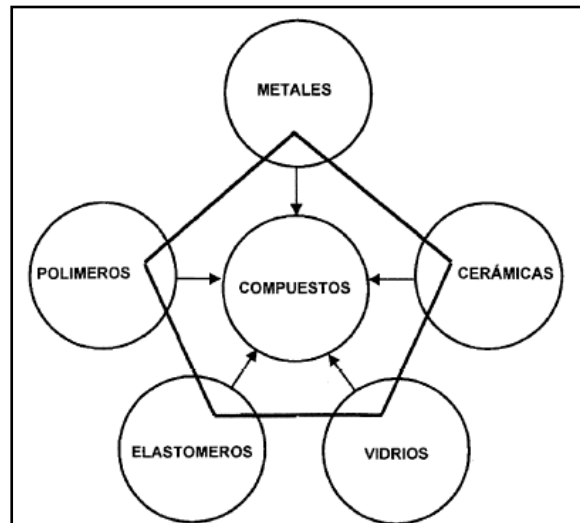


Figura 2.5. Clases de materiales a partir del cual se puede fabricar un MC

De este modo, y clasificando los materiales compuestos según sea su matriz de origen, se diferencian las tres grandes familias siguientes:

- Metálica, de modo que los materiales de los que son constituyentes se denominan materiales compuestos de matriz metálica (MMCs). [5]
- Cerámica, apareciendo la segunda gran familia que son los materiales compuestos de matriz cerámica (CMCs). [6]
- Polimérica, que da nombre a la tercera gran familia, los materiales compuestos de matriz polimérica (PMCs). [7]

Este proyecto se centra en el estudio de materiales compuestos de matriz metálica (MMCs) que, como indicado anteriormente, son aquellos materiales cuya matriz es un metal o, como en el caso que nos ocupa, una aleación, reforzados por partículas, whiskers o fibras metálicas.

En general se puede decir que los compuestos de matriz metálica combinan al mismo tiempo las propiedades de la matriz (peso ligero, buena conductividad, ductilidad...) y del refuerzo, (resistencia al desgaste por lo general), y en el caso de los refuerzos cerámicos, alta rigidez y resistencia, bajo coeficiente de expansión térmica... De esta manera es posible obtener unos materiales caracterizados, en comparación con el componente del metal base, por los altos valores de determinadas



propiedades, tales como: resistencia mecánica, rigidez, resistencia al desgaste, resistencia a la fatiga. [5], [8], [9]

### **2.3.2. Materiales compuestos de matriz metálica** [10], [13]

Las matrices metálicas sustituyen con ventaja, en algunas aplicaciones, a las poliméricas debido a sus mejores propiedades, como las que se enumeran a continuación:

- Elevada resistencia y módulo de Young.
- Resistencia elevada a la temperatura.
- Conductividad térmica y eléctrica.

Los materiales compuestos de matriz metálica se utilizan sobre todo en la industria aeronáutica y aeroespacial debido a que en estas aplicaciones los materiales deben presentar resistencia elevada a la temperatura y a la abrasión. [11]

En la tabla 2.2. se muestran diferentes propiedades físicas, eléctricas, térmicas y mecánicas entre distintos metales ligeros empleados habitualmente como matrices en MMCs. [13]



Tabla 2.2. Propiedades relativas entre diferentes materiales ligeros

| Propiedades relativas entre diferentes materiales ligeros      |        |         |        |       |          |
|--|--------|---------|--------|-------|----------|
|  | Al     |         | Mg     |       | Ti       |
| Nº Atómico   | 13     |         | 12     |       | 22       |
| Estructura cristalina  | CFC    |         | HC     |       | HC       |
|  |        |         |        |       | 882 °C ↓ |
|  |        |         |        |       | C.C.     |
| Propiedades físicas  |        |         |        |       |          |
| Punto de ebullición ( °C)                                      | 2467   |         | 1090   |       | 3287     |
| Punto de fusión ( °C)  | 660    |         | 650    |       | 1660     |
| Densidad (g/cm³)   | 2,7    |         | 1,7    |       | 4,5      |
| Propiedades eléctricas   |        |         |        |       |          |
| Conductividad eléctrica (% IACS)                               | 64     |         | 38     |       | 4        |
| Resistividad eléctrica (μΩcm)                                  | 2,67   |         | 4,2    |       | 42       |
| Propiedades térmicas   |        |         |        |       |          |
| Calor latente de fusión (Jg <sup>-1</sup> )                    | 388    |         | 362    |       | 365      |
| Coef. De expansión lineal (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> ) | 23,5   |         | 26     |       | 8,9      |
| Calor específico a 25 °C (JK <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )  | 900    |         | 1020   |       | 523      |
| Conductividad térmica 0-100°C                                  | 237    |         | 156    |       | 21,9     |
| Propiedades mecánicas  |        |         |        |       |          |
| Tipo de material   | Blando | Duro    | Blando | Duro  | Recocido |
| Dureza (HV)  | 21     | 35-48   | 30-35  | 35-45 | 60       |
| Coeficiente de Poisson   | 0,345  |         | 0,291  |       | 0,361    |
| Resistencia a la tracción (Mpa)                                | 50-90  | 130-195 | 185    | 232   | 230-460  |
| Límite elástico (Mpa)  | 10-35  | 110-170 | 69-100 |       | 140-250  |
| Módulo elástico (Gpa)  | 70,6   |         | 44,7   |       | 120,2    |

Los MMCs se clasifican según el tipo de refuerzo utilizado y las características geométricas del mismo. En particular, los principales grupos de clasificación lo forman tres categorías siguientes:

- Compuestos de refuerzo continuo, constituido por fibras continuas o filamentos.
- Compuestos de refuerzo y whiskers.



- Compuestos de refuerzo discontinuo, que contienen las fibras cortas o partículas.

Se suele hablar de la gran mejora que, desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, se puede obtener mediante fibras continuas, reforzando en la dirección de la tensión aplicada, mientras que con whiskers y partículas, se experimenta una disminución de resistencia en esta dirección principal, pero se tiene una gran isotropía en el material. [12]

Las funciones que tiene el refuerzo en MMCs son las siguientes:

- Soportar las tensiones que se ejercen sobre el compuesto.
- Aumentar las características mecánicas de la matriz, su dureza y resistencia al desgaste (sobre todo en el caso del refuerzo con partículas).
- Mitigar los fallos de estas características con el aumento de temperatura.
- Frenar o detener la propagación de grietas a través del compuesto y el desarrollo de las fisuras.

### 2.3.3. Aplicaciones de los MMC

El aluminio y sus aleaciones, debido a sus excelentes propiedades tales como ligereza, resistencia específica, conformabilidad y resistencia a la corrosión, de una parte, y a las grandes cualidades en su conformación, forja, colada, extrusión, pulvimetalurgia, por otra, han sido incorporados a prácticamente todos los sectores de producción.

Por su importancia cabe destacar los sectores de automoción, aeronáutico y aeroespacial, construcción y sectores varios, que van desde la alimentación, hasta el farmacéutico.

- a. **Sector de automoción** En este sector, las iniciales aplicaciones dirigidas a la reducción de peso, con el consiguiente ahorro de combustible de 0,6 l/100kg/100km, equivalente a una disminución de un 20 % de las emisiones de dióxido



carbónico, han dado paso en los últimos años a otras aplicaciones, donde se han sumado las ventajas proporcionadas por la versatilidad que encuentran los diseñadores en procesos como la pulvimetalurgia y las mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas que, igualmente, proporcionan los nuevos materiales compuestos así obtenidos. [14], [15]

De las primeras aplicaciones localizadas exclusivamente en piezas estructurales, se ha pasado, según han ido avanzando procesos y materiales, a su utilización en ruedas; bloques, cabezas de cilindro, y tapas de motor; partes de transmisiones; pistones de compresores de aire acondicionado, como se muestra a título de ejemplo en la figura 2.6.



Figura 2.6. Componentes de automoción en aleaciones de aluminio [17]

b. **Sector aeronáutico y aeroespacial.** Otro tanto cabría referir de este sector, donde es de aplicación todo lo mencionado en el apartado anterior. Suelen utilizarse estos tipos de materiales en estructuras y refuerzos por su gran ahorro de peso, y por sus propiedades mecánicas tales como la resistencia específica.

## 2.4. Pulvimetalurgia

La pulvimetalurgia (PM) es la técnica de conformado de materiales que se basa en la producción de componentes metálicos, cerámicos o compuestos a partir de polvos y a través del proceso denominado sinterización. [22]



La tecnología de procesado se basa en un enfoque distinto al resto de las técnicas habituales, debido a que:

- Son variables: La composición química, el tratamiento térmico y la microestructura.
- Se puede modificar la distribución de las fases y microconstituyentes en las piezas, incluyendo la porosidad y las fases de refuerzo.
- Tecnología Flexible: Procesa un amplio rango de materiales, consigue gran variedad de microestructuras y propiedades.

El método de procesado convencional es el que se muestra en la siguiente figura.

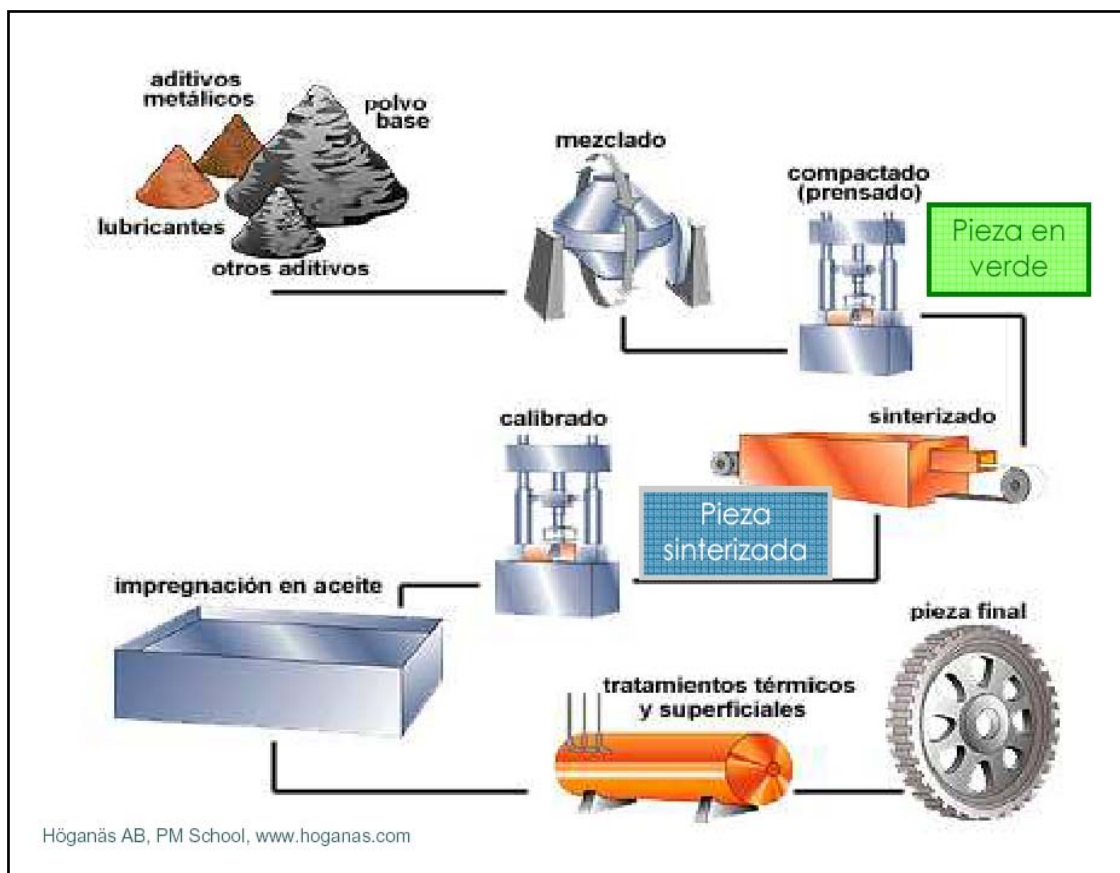


Figura 2.7. Método de procesado convencional PM [22]

El producto final depende de la toma correcta de decisiones en las 3 etapas fundamentales del proceso: el tipo de polvo, conformado y sinterización.



La PM tiene importantes ventajas frente a otros tipos de tecnología de procesados:

- Ahorro de material, ahorro de energía, ahorro de tiempo, posibilidad de obtener formas complejas, reproducibilidad, posibilidad de procesar gran variedad de materiales.
- Es el único método para poder obtener: carburos cementados, cerámicas estructurales, CMC's & MMC's. [23], [24]

### **2.4.1. Obtención del polvo**

La selección del proceso de fabricación del polvo generalmente depende de una serie de factores como el coste, las reacciones implicadas y las características que se requieren del mismo. [22]

Las categorías principales para la fabricación del polvo se basan en la conminución mecánica, reacciones químicas, deposición electrolítica, atomización a partir de un líquido y condensación a partir de vapor. La clasificación de las técnicas más significativas de fabricación de polvo es la siguiente:

- Técnicas Mecánicas: Mecanizado, molienda, molienda de alta energía y aleación mecánica.
- Otras técnicas de impacto.
- Técnicas Electrolíticas.
- Técnicas Químicas: Descomposición de un sólido mediante un gas, descomposición térmica, precipitación partiendo de un líquido, precipitación partiendo de un gas, síntesis reactiva sólido-sólido,
- Técnicas basadas en la atomización: Atomización en gas, atomización en agua u otros líquidos, atomización centrífuga, atomización por plasma.
- Técnicas basadas en la evaporación.





- Técnicas especiales para la obtención de nanopartículas.

El hecho de conocer cómo se ha fabricado el polvo da idea de cuál es su tamaño, su forma, así como el grado de pureza o contaminación, características muy importantes a la hora de la obtención del producto final.

De entre todos los métodos de producción del polvo, el más común es la atomización. La mayoría del polvo empleado industrialmente en la fabricación de componentes ha sido obtenido por atomización en agua o gas, por este motivo se explicará con más profundidad.

La atomización es definida como la fragmentación de un líquido en gotas finas. Por lo tanto, cualquier material en estado líquido se puede atomizar. La atomización entre dos fluidos consiste, esencialmente, en la desintegración en partículas finas, de un chorro de metal líquido sobre el cual incide otro fluido que constituye el medio de atomización. Dentro de esta categoría se consideran dos tipos fundamentales de atomización que dependen del tipo de fluido empleado: atomización con agua y atomización con gas. [25], [26]

## 2.4.2. Mezcla del polvo [27], [22]

El siguiente paso en el proceso pulvimetalúrgico consiste en la preparación y acondicionamiento del polvo antes de pasar a la etapa de compactación. En esta etapa se mezcla el polvo en las proporciones finales de la composición deseada y se trata de obtener la mayor homogeneidad posible para evitar así problemas de segregación y aglomeración que pueden aparecer debido a la distinta naturaleza, tamaño, distribución granulométrica y morfología del polvo de partida.

En esta etapa también se añaden los aditivos que tienen la finalidad de mejorar el proceso pulvimetalúrgico. El uso de lubricantes facilita el movimiento de las partículas bajo la acción de fuerzas externas reduciendo la fricción entre éstas y las paredes de la matriz durante la compactación, como se comenta a continuación.

### 2.4.3. Compactación <sup>[22]</sup>

Una vez obtenida la mezcla de polvo, ésta se consolida a través de distintas técnicas hasta transformar el polvo en una pieza, denominada compacto en verde y con las propiedades mecánicas suficientes para ser manipulada, hasta su sinterización.

Con la compactación se pretende obtener una pieza con la forma final y las dimensiones finales deseadas, teniendo en cuenta las variaciones dimensionales que ocurran durante la sinterización.

Existen diferentes métodos de compactación, los más empleados son la compactación uniaxial (en frío) y la compactación isostática (en frío o en caliente). La compactación uniaxial es un proceso en el que la presión se transmite a la masa de polvos en una única dirección.

Al uso de un punzón simple para aplicar presión durante la etapa de compactación se denomina compactación uniaxial de simple efecto. Este método no aplica la presión de manera uniforme, creando zonas con diferentes valores de densidad dentro del cuerpo del compacto en verde. La compactación de doble efecto aplica la presión en ambos sentidos, con dos punzones, superior e inferior con lo que el resultado es una densidad en verde más uniforme, la siguiente figura ilustra esquemáticamente cómo se realiza.

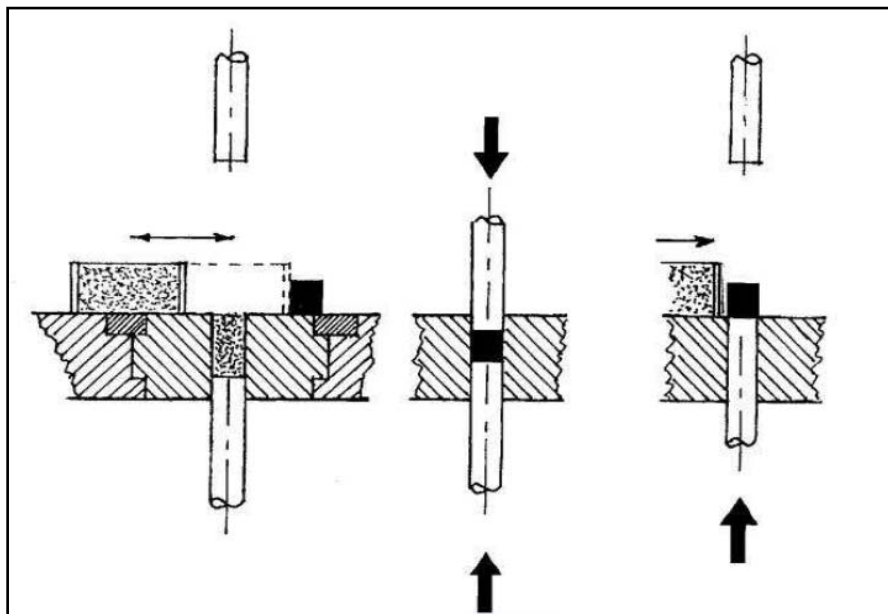


Figura 2.8. Compactación uniaxial en matriz de doble efecto <sup>[22]</sup>

## 2.4.4. Sinterización

La sinterización es la etapa más importante en la producción de una pieza por la vía de la pulvimetalurgia. La definición ISO es la siguiente: Tratamiento térmico de un polvo o compacto a temperatura inferior a la de fusión del principal constituyente, con el propósito de aumentar su resistencia a través de la unión de las partículas.

Tras la compactación se obtiene una pieza denominada como estado en verde en la que la unión de los elementos es mecánica; con la sinterización, se obtiene en cambio, una unión entre partículas como se muestra en la siguiente figura 2.9. [22]

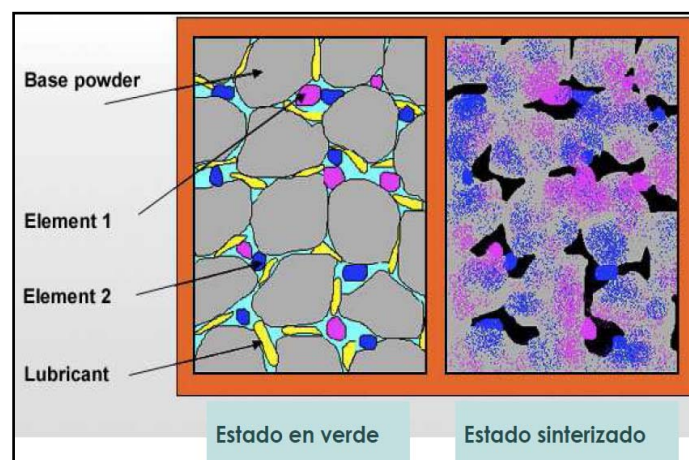


Figura 2.9. Evolución del polvo, estado en verde y sinterizado [22]

Los principales factores que afectan a la sinterización son:

-Temperatura, tiempo, atmósfera, composición del material, método de aleación, contenido en lubricante, velocidades de calentamiento y enfriamiento.

### 2.4.4.1. Etapas de la sinterización [22], [24], [29], [30], [31]

Se puede realizar una clasificación de las etapas que suceden en el proceso de la sinterización conforme al orden correlativo en el que suceden en el tiempo. Esto no siempre será así, ya que muchos fenómenos suceden de forma simultánea, y además no suceden a una temperatura constante, sino en un cierto intervalo de temperaturas. En un proceso de sinterización se pueden considerar las siguientes etapas:



1) Contacto inicial de las partículas: Esta etapa lleva consigo el acercamiento y unión inicial entre las partículas (obtenido parcialmente por la compactación), y la difusión de átomos, produciendo la aglomeración de las partículas y el crecimiento de los bordes de granos en los compactos. En esta etapa no se producen cambios dimensionales del compacto en verde, aunque aumenta sensiblemente su resistencia.

2) Crecimiento de cuellos: Esta segunda etapa está muy relacionada con la anterior. Los puentes de enlace entre las partículas crecen en tamaño y aumenta el grado de unión en la masa del sinterizado. Este crecimiento de cuellos requiere transporte de masa, pero no implica disminución de la porosidad.

3) Cierre de canales entre los poros y aparición de poros aislados: Las partículas no pueden ser distinguidas como tales, y comienza el cierre de los canales. Este cierre de los canales interconectados da origen a un aislamiento de los poros. Si la porosidad es mayor del 10% se encontrará normalmente de forma interconectada, si es menor, probablemente los poros se encuentren aislados.

4) Redondeamiento de los poros: Esta etapa está considerada como la consecuencia natural del crecimiento de los cuellos de unión. Sucede a altas temperaturas de sinterización. Esta fase es particularmente importante en cuanto a la influencia de la porosidad en las propiedades mecánicas del material sinterizado.

5) Densificación o contracción de los poros: En esta etapa se produce una disminución de la porosidad y, ocasionalmente, una eliminación de los poros. Es considerada como la parte más importante de la sinterización.

6) Engrosamiento de la porosidad: Ocurre algunas veces que al final de la sinterización desaparecen los poros pequeños y aislados y crecen los más grandes.



#### 2.4.4.2. Fuerzas que impulsan la sinterización <sup>[31]</sup>

La fuerza más importante de la sinterización es termodinámica: la sinterización avanza porque todo sistema tiende a disminuir su energía libre. Si se considera que durante la sinterización de un material no se experimentan cambios de composición (condición que se cumple en sistema de un solo constituyente), la reducción de energía libre implica una disminución del área superficial interna de la masa sinterizada. Para las distintas fases, la relación del área superficial con respecto al volumen, se reduce cuando la forma de la fase se aproxima a la esférica. De igual forma, para una esfera, el área superficial disminuirá reduciéndose el tamaño, es decir, contrayéndose y tendiendo a desaparecer. Este fenómeno explica la contracción de los poros y la densificación del producto sinterizado. Igualmente, si se aumenta el tamaño medio de una fase dispersa, manteniéndose el volumen total constante, la relación área superficial / volumen decrece. El engrosamiento de los poros obedece a este principio. Por lo tanto, cuanto mayor es el área superficial en el producto original, mayor será la fuerza motriz de la sinterización.

Una segunda fuerza motriz de la sinterización, se basa en el equilibrio de fuerzas existentes en el interior del compacto por las distintas presiones ejercidas por el sólido sobre el gas y el gas sobre el sólido. El sólido ejerce mayor presión que el vapor, y tiende a reducirse el volumen del vapor, es decir, disminuye el tamaño y la cantidad de los poros. Así se produce el crecimiento de los cuellos. Mientras la porosidad sea interconectada la presión de vapor será la de la atmosfera de sinterización. Como la fuerza que tiende a ensanchar el cuello promoviendo la sinterización es superior, el crecimiento de los cuellos es posible. En el caso de la contracción de los poros esféricos aislados, la evolución de la sinterización será posible si el valor de la fuerza que tiende a reducir la superficie del poro al disminuir su tamaño es superior a la presión del gas dentro del poro.

Por último es posible demostrar que existe una dependencia de la concentración de vacantes con la curvatura superficial. Existe una concentración de vacantes en equilibrio en los sólidos cristalinos. Esta concentración está determinada por la temperatura absoluta (incrementándose enormemente al aumentar esta) y por un factor termodinámico característico del material en particular. Se puede afirmar que hay una



diferencia en la concentración de vacantes entre cualquier tipo de superficies y el interior del sólido, y entre dos superficies entre sí. Estas diferencias de concentración constituyen fuerzas motrices para mecanismos de transporte de masas. [24]

### 2.4.4.3 Mecanismos de transporte de masa

Bajo el efecto de las distintas fuerzas motrices estudiadas, existe una transferencia de masa de unos lugares a otros dentro del producto a sinterizar durante el desarrollo del proceso. Este transporte de masa obedece a los mecanismos mostrados en la figura 2.10. en la que se puede observar un esquema de los mismos y que a continuación se pasa a describir:

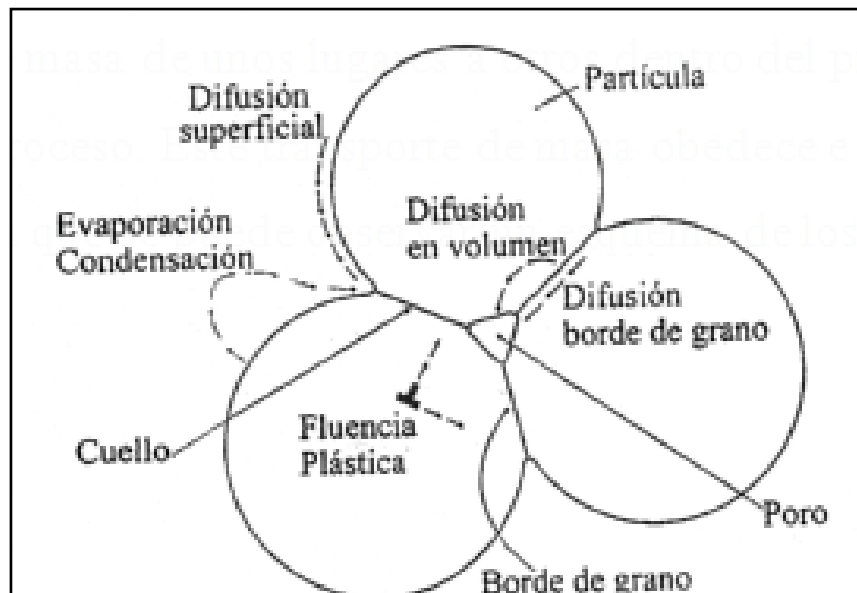


Figura 2.10. Esquema y mecanismos de transporte de masas presentes en la sinterización [23]

Descripción de los mecanismos de transporte de masas presentes en la sinterización:

A) Evaporación — Condensación: Como consecuencia de la presión de vapor sobre las superficies convexas comparada con las regiones del cuello, es posible que la materia sea transportada en forma de vapor hacia el cuello, donde se condensa. Este



mecanismo solo adquiere verdadera importancia para aquellos materiales cuya presión de vapor sea relativamente alta, lo que no ocurre con la mayor parte de los metales, exceptuando algunos como el zinc y el cadmio. [31]

B) Difusión en volumen: Hay un número determinado de mecanismos que implican la difusión en volumen, es decir, el movimiento de átomos en el interior de los materiales sólidos cristalinos, incluyendo los materiales cerámicos. El tipo de movimiento atómico preponderante es el “cambio de vacantes”, el cual supone que los átomos se mueven dentro de los lugares vacantes de la red. Si hay una dirección privilegiada para el movimiento de vacantes, entonces hay un transporte de material en esa dirección específica. El movimiento de los átomos en una dirección indica que las vacantes se han movido en dirección opuesta. La magnitud de este transporte de masa está medido por la difusividad, característica de cada tipo de átomo dentro de un sólido cristalino determinado. [31]

C) Difusión en bordes de grano: Las vacantes pueden moverse directamente sobre los bordes de grano en contacto con la superficie del cuello y la superficie de los poros. Además, el borde de grano formado entre partículas adyacentes podría ser un camino favorable. Las vacantes pueden moverse a lo largo de los bordes de grano hacia las superficies externas. Los átomos se difundirán por los límites de grano para causar crecimiento de los cuellos, redondeamiento o contracción de los poros. [31]

D) Difusión superficial: Los movimientos atómicos en estado sólido pueden tener lugar por mecanismos de difusión superficial cuyo significado es el movimiento de átomos sobre superficies externas (o mas correctamente, en la interfase sólido-vapor). Como los átomos situados en la superficie están mucho más libres, la difusividad superficial es frecuentemente mayor que la difusividad en volumen o a través de borde de grano, si bien puede estar muy afectada por la absorción de átomos desde la atmosfera de sinterización. La esferoidizacion de poros y cierre de canales puede ser consecuencia de este proceso. Sin embargo, está generalmente aceptado que no interviene en la contracción y cierre de los poros, por carecer de fuerza motriz adecuada para desplegar a los átomos largas distancias por difusión superficial (particularmente desde regiones exteriores al interior de la masa a sinterizar). [29], [31]



E) Fluencia plástica: Este mecanismo de transporte de masa se basa en la deformación plástica que tiene lugar a una temperatura elevada bajo esfuerzos constantes; se incrementa al crecer el tiempo y se denomina "deformación por fluencia". Aunque existen varios mecanismos para tal deformación, el más aplicable para los materiales metálicos es el de "deslizamiento", el cual se refiere al movimiento de dislocaciones en el interior de la estructura cristalina sobre determinados planos cristalográficos (planos de deslizamiento) y en ciertas direcciones cristalográficas (direcciones de deslizamiento). [29]

#### **2.4.4.4 Fenómenos que ocurren durante la sinterización** [29], [31]

Durante la sinterización se producen cambios o transformaciones que se describen a continuación:

1) Transformaciones de fase: Tienen lugar durante la sinterización a temperatura constante y durante el enfriamiento, al igual que en los tratamientos convencionales de los metales.

2) Variaciones en la microestructura: La variación más importante que se produce es la creación de enlaces entre las partículas, que conlleva un aumento de la resistencia del material. Este aumento del número de enlaces trae consigo una disminución en el número y tamaño de los poros. Al aumentar el tiempo de sinterización, aunque disminuye la porosidad en conjunto, los poros y los granos aumentan de tamaño (los poros pequeños desaparecen a favor de los más grandes). La tendencia al crecimiento de grano se debe al efecto de la temperatura y a la disminución de la energía libre superficial.

3) Cambios dimensionales y de densidad: Este es un aspecto de gran importancia, sobre todo en la producción a gran escala de componentes con pequeñas tolerancias dimensionales. Las causas de las variaciones dimensionales son la contracción y eliminación de los poros, la eliminación de los gases atrapados, las reacciones químicas, la aleación entre los distintos polvos, la eliminación del lubricante





y los cambios de fase. Con los elementos aleantes se puede controlar el cambio dimensional que sufre el material al sinterizarlo.

4) Aleación: Con frecuencia la operación de sinterización pretende producir aleaciones homogéneas partiendo de mezclas de polvos elementales. La obtención de una aleación de estructura homogénea, al sinterizar en estado sólido tiene lugar, habitualmente, por difusión.

5) Reacciones químicas: Las reacciones químicas que tienen lugar durante la sinterización pueden ser deseadas o indeseadas. El empleo de atmósferas adecuadas puede evitar reacciones o producirlas (reacciones de oxidación, nitruración, cementación).

## 2.5. Aleación mecánica [34], [35], [36], [37]

El principal método mecánico empleado para la obtención de polvos consiste en la trituración y molienda de las materias primas de manera que la aleación mecánica constituye el proceso mecánico más actual para la obtención del polvo, pero además, hay una serie de razones, que se resumen a continuación, que la consolidan como una de las técnicas más empleadas:

- Se favorece la dispersión de las partículas de segunda fase (generalmente óxidos).
- Permite que se extiendan los límites de solubilidad en estado sólido.
- Se consigue un refinamiento del tamaño de grano hasta el rango nanométrico.
- Se forman nuevas fases cristalinas.
- Se pueden desarrollar fases amorfas.
- Se inducen reacciones químicas a baja temperatura.
- Se favorecen los fenómenos de difusión.



Se podría decir que el éxito alcanzado por la aleación mecánica ha conducido a una amplia investigación, que actualmente sigue en auge, para determinar la amplitud de posibilidades en las cuales el proceso puede ser aplicado. Los sistemas más estudiados han sido entre otros, los carburos cementados, las superaleaciones y aleaciones base aluminio.

La aleación mecánica se define de forma sintetizada como un proceso de molienda en seco donde una mezcla de polvo introducida en un molino de bolas es sometida a colisiones de alta energía, obteniendo así polvos metálicos, compuestos y con una microestructura controlada.

En cuanto a la obtención de aleaciones de aluminio mediante aleación mecánica, estas aleaciones presentan mejores propiedades, concretamente a alta temperatura, que las aleaciones obtenidas mediante atomización u otras vías convencionales.

Asimismo, también se ha consolidado como una técnica adecuada para el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica, ya que estos presentan mejores propiedades que cuando se obtiene el polvo por otras vías. Mediante la aleación mecánica se evita la formación de aglomeraciones de partículas de refuerzo, dando lugar a una distribución más homogénea del refuerzo. Además, las continuas colisiones con los cuerpos molidores eliminan los posibles defectos que el refuerzo pueda contener y que podrían provocar un posible fallo prematuro del material. Estos materiales compuestos base aluminio obtenidos mediante aleación mecánica están principalmente reforzados con SiC y  $Al_2O_3$  de forma que se mejoren el comportamiento a desgaste de la matriz de aluminio.

La aleación mecánica conduce a la transformación material de la estructura cristalina por reacciones en estado sólido. La interacción entre las bolas y las partículas de polvo puede caracterizarse por procesos como la soldadura en frío, la deformación plástica y posterior fragmentación de las partículas hasta que se produce un polvo en el cual cada partícula está constituida por la composición porcentual de la mezcla de polvo inicial.

Este proceso se esquematiza en la Figura 2.11. donde se puede ver la acción de las bolas entre las cuales queda atrapado el polvo. De esta forma, aleaciones con combinaciones de elementos muy distintos en su comportamiento o insolubles han sido

obtenidas de forma satisfactoria debido a las condiciones únicas del proceso, que hace posible, tal y como se ha comentado anteriormente, la producción de nuevos materiales imposibles de obtener hasta el momento por su situación en el diagrama de fases.

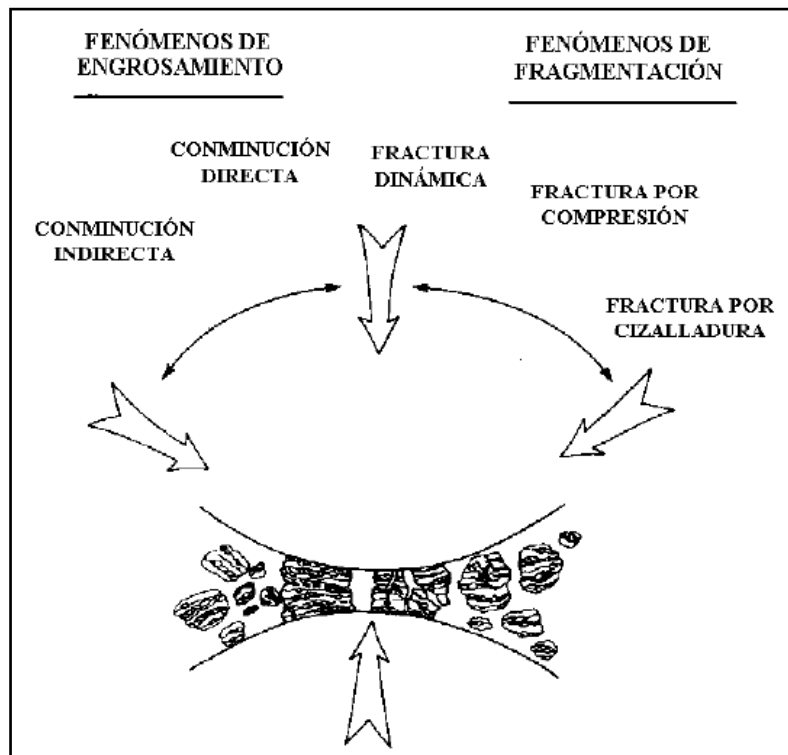


Figura 2.11 Esquema del proceso de soldadura y fractura del polvo por acción de las bolas [34]

### 2.5.1.-Proceso de aleación mecánica [35], [37]

Como ya se ha indicado, la aleación mecánica es un proceso llevado a cabo en estado sólido donde las partículas de polvo son sometidas a impactos de alta energía por las bolas dentro de un recipiente. Debido a que dichas partículas son continuamente golpeadas por las bolas y los cuerpos moledores se produce de forma continua y repetida la soldadura en frío y la fractura de las partículas durante dicho proceso.

En la Figura 2.12. que muestra un molino de alta energía vertical donde se puede ver de manera esquemática cómo es la variación estructural que sufre el polvo a lo largo del proceso de molienda.

La secuencia de molienda estaría constituida por la mezcla de polvo inicial (incluido el agente controlador del proceso), la desgasificación y/o llenado del molino con gas protector para prevenir la oxidación y contaminación, y el proceso de molienda en sí mismo.

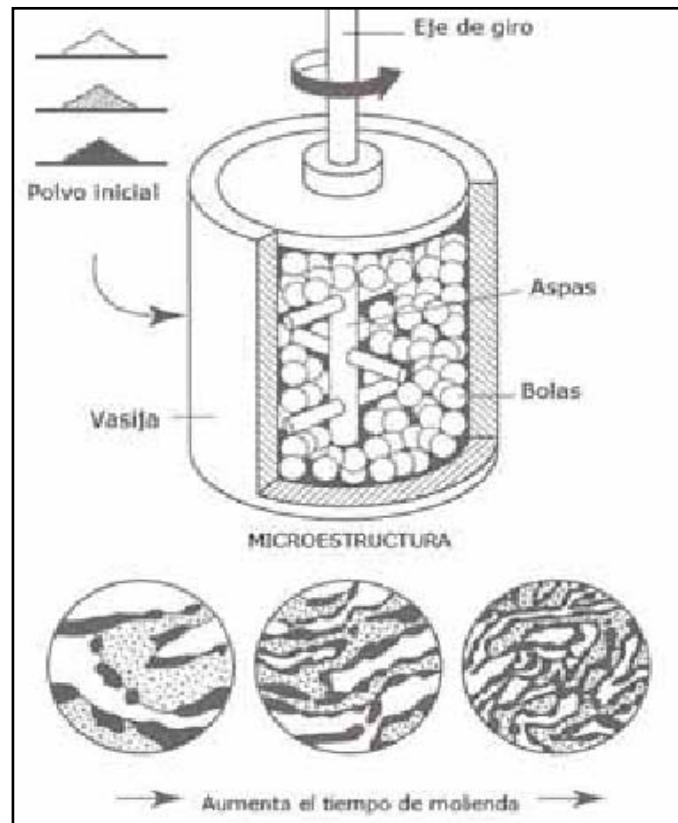


Figura 2.12. Esquema de un molino vertical y del proceso de aleación mecánica para formar aleaciones a partir de partículas de polvo de distintas composiciones [34]

## 2.6.-Sinterización con fase líquida

La presencia de una fase líquida durante toda o parte de la sinterización de un material representa un caso de gran importancia tecnológica, al aplicarse cada vez más en algunos componentes obtenidos vía metalurgia de polvos, principalmente como método para alcanzar mayores densidades y mejores propiedades mecánicas en componentes de metal duro, bronces, aceros, nitruros de silicio, etc. Se estima que un 70% en peso de los productos metálicos sinterizados (1983) son fabricados en presencia de una fase líquida durante la sinterización. [32]



La sinterización con fase líquida comprende al menos dos procesos diferentes que tienen en común la aparición de una fase líquida en un cierto momento del proceso. Uno de estos procesos es la llamada sinterización con fase líquida transitoria: el líquido se forma mientras la pieza en verde se calienta a la temperatura de sinterización, pero desaparece por interdifusión, debido a que uno de los elementos de la aleación es soluble en otro de los elementos de la aleación, mientras la pieza permanece a la temperatura de sinterización; esto es lo típico de bronce y de las aleaciones de aluminio, como es el caso de este proyecto fin de carrera. En la sinterización con fase líquida permanente, el líquido está presente durante todo el tiempo que la pieza esté a la temperatura de sinterización (situada entre las temperaturas de solidus y liquidus de la aleación). Este es el caso de aleaciones de metal pesado y de los carburos o metal duro.

[24]

Los rasgos principales que cumplen los sistemas de sinterización con fase líquida son:

- La composición de la aleación es tal que, según el diagrama de equilibrio correspondiente, estén presentes la fase sólida y la líquida durante el tiempo suficiente a la temperatura de sinterización.
- La fase sólida tenga una solubilidad limitada en la fase líquida.
- La cantidad de fase líquida sea lo suficientemente pequeña para que la forma de la pieza en verde se mantenga durante la sinterización, y además haya una densificación apreciable.
- El tamaño de partícula del componente que permanece en fase sólida debe de ser relativamente fino para facilitar la rápida densificación.
- La sinterización asegura la densificación, por lo que la presión de compactación puede ser relativamente baja. Sin embargo, pueden aparecer problemas de control dimensional.
- En la mayoría de los casos la microestructura obtenida es la de las partículas que permanecieron sólidas durante la sinterización, quedando totalmente rodeadas de la que fue fase líquida.



Por todo ello, el hecho de que ocurra exclusivamente sinterización en fase sólida con fase líquida permanente o transitoria, depende de la composición exacta de la mezcla de polvos, de la temperatura de sinterización y de la velocidad de calentamiento de la misma. La presencia de una fase líquida provoca una presión de capilaridad y reapilamiento dentro de las partículas así como la reordenación y consecuente disolución y reprecipitación, que puede llevar a un mejor empaquetamiento de las mismas. [32]

Las ventajas más importantes que pueden señalarse de la sinterización con fase líquida son:

- Posibilidad de conseguir completa eliminación de la porosidad, bajo adecuadas condiciones.
- Altas velocidades de difusión a través de la fase líquida, la cual acelera el transporte de masa y la homogeneización del compacto (pieza en verde).
- Posibilidad de sinterizar metales de alto punto de fusión.
- Posibilidad de sinterizar metales insolubles o poco solubles.

### **2.6.1.-Etapas** [34], [31], [32]

Las tres etapas en la cinética de sinterización con fase líquida permanente son las siguientes:

- 1ª Etapa: Reapilamiento
- 2ª Etapa: Disolución y reprecipitación
- 3 Etapa: Coalescencia

#### **1 REAPILAMIENTO**

Inicialmente al calentarse los polvos mezclados a la temperatura de sinterización, se forma la fase líquida. Con la formación del líquido se produce una



rápida densificación inicial debida a las fuerzas de capilaridad ejercidas por el "mojado" del líquido sobre las partículas sólidas.

Durante esta etapa, las partículas están en suspensión en el líquido y se deslizan unas sobre otras provocándose una reordenación de partículas. Cuanto mayor sea la cantidad de fase líquida mayor será la densificación y las partículas se moverán con más facilidad. Ahora el compacto se comporta como un sólido viscoso frente al efecto de la capilaridad. La eliminación de porosidad hace incrementarse la viscosidad del compacto, por lo que la velocidad de densificación decrece continuamente.

Este reapilamiento de partículas estaría controlado especialmente por factores geométricos pues en el supuesto de partículas esféricas, éstas ofrecen la posibilidad de una densificación completa mediante este proceso para un porcentaje aproximado del 35% del volumen de fase líquida, por cuanto el gas atrapado en el compacto debería difundir fácilmente o burbujear a través del líquido. Las fuerzas motrices de esta etapa son la energía libre y el concepto de mojado.

La densificación obtenida en esta etapa depende de la cantidad de líquido, el tamaño de las partículas y de la solubilidad del sólido en el líquido. Normalmente, las partículas finas permiten un mejor reapilamiento. La densidad absoluta (porosidad cero) puede conseguirse mediante el reapilamiento si se forma suficiente líquido (se estima en un 35% como mínimo el líquido necesario para obtener densidad absoluta mediante reapilamiento); no obstante, los fenómenos de reapilamiento pueden inhibirse debido a una excesiva densidad en verde o a partículas de forma muy irregular. Los contactos entre partículas resultantes de la compactación provocan uniones sólidas durante el calentamiento, que a su vez impiden el reapilamiento.

## 2 DISOLUCION Y REPRECIPITACION

En esta etapa se produce la disolución y reprecipitación de las partículas. Para que ello ocurra se precisa, al menos, una limitada solubilidad del sólido con fase líquida, pues, de lo contrario, no se produciría esta etapa durante la sinterización. La densificación tiene lugar más lentamente que en la etapa de reapilamiento debido a que el transporte de masa debe efectuarse por medio de la disolución y difusión del líquido. Entonces, los granos pequeños de curvaturas muy convexas se disuelven y desaparecen mientras que los mayores crecen y adquieren una forma más redondeada. La fuerza



motriz para el transporte de masa es consecuencia de las mayores tensiones de compresión y, consecuentemente, del mayor potencial químico y mayor solubilidad en las zonas de contacto. Las partículas sólidas son entonces arrastradas y nuevamente precipitadas en puntos de tensión más baja.

El fenómeno de disolución-reprecipitación contribuye, no solo al engrosamiento de granos, sino también a la densificación. La alteración de la forma de las partículas conduce además a empaquetamientos más ajustados y eliminación de poros. Es decir, se produce una acomodación de las partículas, y un acercamiento de los puntos centrales de las partículas y da lugar a una contracción del compacto.

### 3 COALESCENCIA

La última etapa de la sinterización con fase líquida equivale a una sinterización en fase sólida convencional. La coalescencia de las partículas sólidas se produce gracias a la difusión sólida. La principal característica de esta etapa, es la formación de un esqueleto sólido rígido que limita la densificación, y que es menor que en la segunda etapa. También debe tenerse en cuenta el crecimiento de grano, particularmente en el caso de un mojado incompleto, y finalmente, que la presencia de porosidad cerrada en el compacto en verde original puede impedir la densificación de la sinterización con fase líquida.

Los poros residuales pueden crecer debido a la oclusión de gases y provocar un ligero hinchamiento. En general, las propiedades de la mayoría de los materiales obtenidos por sinterización con fase líquida, se degradan con etapas finales prolongadas, por lo que en la práctica se suelen utilizar tiempos cortos de sinterización.

## 2.6.2.-Variables cinéticas y termodinámicas

Son las que van a controlar la mojabilidad, extensión de líquido formado durante la sinterización, la existencia de fuerzas de capilaridad, la posibilidad de su segregación, etc.





### **A.- Energías superficiales.** [24]

Son el factor más determinante del comportamiento del material durante la sinterización con fase líquida. Absolutamente todos los fenómenos que ocurren durante la sinterización conducen a una disminución en la energía superficial de las partículas. Podría definirse la energía superficial como el trabajo necesario para que una superficie se expanda en la dirección normal a sí misma.

### **B.- Mojabilidad.** [24], [32]

Cuando se forma líquido durante la sinterización con fase líquida la microestructura consta de al menos tres fases: sólido, líquido y vapor, la mojabilidad describe el equilibrio entre las tres fases. El ángulo de contacto es una característica física que representa un equilibrio entre las energías entre fases. Para que un líquido moje un sólido la energía total libre debe reducirse. La mojabilidad viene caracterizada por el ángulo de contacto. El ángulo de contacto es el comprendido entre el líquido y el sólido, dependiendo del equilibrio entre las energías superficiales. El ángulo de contacto se asocia con el vector de equilibrio de las energías entre fases. El ángulo de contacto depende de la diferencia entre las energías entre fases y no de los valores absolutos, por lo que saber que la energía superficial es elevada o baja no implica conocer cómo será la mojabilidad.

En el caso de muchos materiales el ángulo de contacto depende de la limpieza de la superficie. Las impurezas superficiales son comunes en los polvos comerciales por lo que la mojabilidad durante la fase líquida puede verse drásticamente alterada por los contaminantes o los pasos del proceso encaminados a limpiar la superficie del polvo.

La mojabilidad está asociada con una reacción química entre las fases. La mojabilidad se optimizará con la mejora de la solubilidad del sólido en el líquido, la formación de compuestos intermetálicos y la interdifusión.

De manera general en los sistemas pulvimetalúrgicos hay un rango de tamaño de partículas, tamaño de poros, forma de poros y forma de partículas lo que da lugar a un rango de condiciones de capilaridad. Un líquido con buenas características de mojado, trata de ocupar la posición de menor energía libre, por lo que fluye hacia los pequeños capilares con la mayor energía por unidad de volumen. El líquido trata de ocupar la



posición con la menor energía libre, de este modo el líquido preferentemente fluye a capilares pequeños que tienen la mayor energía por unidad de volumen. Donde el líquido es insuficiente para rellenar todos los poros, el líquido de mojado intenta "empujar" a las partículas para juntarlas y minimizar la energía libre. Este efecto se ve incrementado durante la fase de reapilamiento y la rápida densificación inicial durante la sinterización con fase líquida. Por otro lado, un mojado escaso implica presencia de líquido donde la superficie del sólido no es favorable.

En la sinterización con fase líquida la existencia de una pobre mojabilidad puede dar lugar al hinchazón del compacto durante el calentamiento y posiblemente se funda exudando los poros hacia la superficie. De este modo dependiendo del ángulo de contacto, la formación de líquido durante la sinterización puede causar densificación o hinchazón.

En resumen, la primera función del líquido es descomponer los óxidos superficiales que pueden inhibir la mojabilidad. De esta manera la mojabilidad aumentará a medida que la estabilidad del óxido decrezca. Esto indica una relación inversa entre el ángulo de contacto y la energía libre de la formación del óxido.

#### **C.- Proceso de extensión del líquido.** [24], [32]

La extensión del líquido es un proceso cinético asociado al mojado. La extensión de un líquido sobre un sólido es importante en las primeras etapas de la sinterización con fase líquida. Puede incluso separar uniones intergranulares formadas durante el calentamiento, por lo que conduciría a una mayor homogeneidad microestructural, y puede afectar al grado de reapilamiento. La extensión del líquido hace disminuir la energía superficial del sistema. El comportamiento del líquido al extenderse sobre las superficies sólidas depende de numerosos factores como la orientación cristalográfica, segregaciones, contaminaciones, etc.

#### **D.- Efectos de la segregación.** [24], [32]

Al igual que en cualquier proceso de solidificación, puede ocurrir que las impurezas se segreguen hacia la superficie si con ello se disminuye la energía libre. La segregación de impurezas tiene un gran efecto sobre la sinterización con fase líquida. En los sistemas metálicos el mojado y penetración por bordes de grano dependen, en gran



medida, de las especies segregadas. La disminución o aumento en la penetración por bordes de grano está muy vinculada a la apertura o cierre en los ángulos diedros, que dependen a su vez de la segregación en bordes de grano.

**E.- Efecto de capilaridad.** [24]

El mojado de un líquido a través de un tubo fino, o capilar, produce el fenómeno conocido como efecto de capilaridad. La cantidad de líquido que penetra a través del tubo y contra la gravedad, depende del ángulo de contacto, del diámetro del tubo y de la energía interfacial. La atracción capilar se incrementa con diámetros del tubo capilar menores. Las microestructuras típicas de compactos en verde son no homogéneas; diferencias en el empaquetamiento de los polvos y en el tamaño de los poros conducen a distintos gradientes en la penetración del líquido, si el líquido se forma a partir de partículas de gran tamaño, al fundir y fluir hacia la porosidad vecina, creará a su vez una porosidad grande. Esta porosidad será más fácil de eliminar si la fase líquida se ha formado a partir de partículas de menor tamaño. Por tanto, partículas de menor tamaño producen poros menores, mejor homogeneidad y mejor efecto de capilaridad.

**F.- Solubilidad.** [24],[38]

Debemos tener en cuenta dos solubilidades: la del líquido en el sólido y la del sólido en el líquido. Normalmente, una alta solubilidad del líquido en el sólido es desfavorable ya que puede conducir a una fase líquida transitoria que sensibilice notablemente el proceso. Además, en función de las velocidades de difusión, una solubilidad desigual nos lleva a porosidad tipo Kirkendall e hinchamientos del compacto durante la sinterización. Sin embargo, una alta solubilidad del sólido en el líquido es favorable para evitar fuertes variaciones dimensionales.



## **3. Procedimiento experimental**

### **3.1. Introducción**

Durante el proceso experimental se pretende analizar la influencia del tipo de procesado y de la adición de diferentes aleantes o refuerzo en el comportamiento de las aleaciones de aluminio.

En este proyecto fin de carrera se ha partido de un material constituido por la aleación perteneciente a la serie 2xxx, Alumix 123 con o sin estaño y TiCN, aleado mecánicamente en algunos casos y consolidados todos ellos mediante compactación a 700 MPa y sinterizados a 590°C en atmósfera de Nitrógeno.

Se ha realizado una caracterización de los materiales de partida y se han estudiado los materiales sinterizados mediante técnicas como el DSC, TG, DTA.

En este capítulo se explicará las diferentes etapas prácticas que se llevaron a cabo para la realización del proyecto:

1. Caracterización de los diagramas de equilibrio de fases
2. Caracterización microestructural
3. Caracterización térmica
4. Caracterización de la dureza



### 3.2. Materiales de partida <sup>[40]</sup>

En la tabla 3.1, se puede observar las aleaciones/materiales compuestos utilizados en la realización de este proyecto, así como el porcentaje de materiales introducidos sobre el Alumix 123 y los métodos de obtención del polvo.

Tabla 3.1. Aleaciones y materiales compuestos estudiados

| Aleación/Material Compuesto                          | Método de obtención |
|--|---------------------|
| Alumix 123   |                     |
| Alumix 123 + 0,15 % Sn                               | Mezcla convencional |
| Alumix 123 aleado mecánicamente                      | Aleación mecánica   |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 0,15% Sn           | Mezcla convencional |
| Alumix 123 + 0,15% Sn aleado mecánicamente           | Aleación mecánica   |
| Alumix 123 + 5% TiCN                                 | Mezcla convencional |
| Alumix 123 + 0,15% Sn + 5% TiCN                      | Mezcla convencional |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 5% TiCN            | Mezcla convencional |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 0,15% Sn + 5% TiCN | Mezcla convencional |
| Alumix 123 + 0,15% Sn aleado mecánicamente + 5% TiCN | Mezcla convencional |

La cantidad de estaño adicionada a las aleaciones es de un 0.15% en peso, como se ve reflejado en la tabla 3.1. Por otro lado, la cantidad de TiCN adicionada es de un 5% en peso.

Por otro lado, en las figuras 3.1, y 3.2, que se han obtenido de la siguiente tesis: “Sinterización con fase líquida de aleaciones de la serie 2xxx. Estudio de su aleación mecánica, adición de estaño y refuerzo con TiCN”, por María Luisa Delgado Tienda, se muestra la morfología y la distribución granulométrica de las partículas que constituyen la aleación Alumix 123, el Sn y el TiCN.

En la figura 3,1, se distinguen partículas de aluminio, cobre y magnesio. Al ser una aleación premezcla se pueden identificar los componentes que forman la aleación como partículas elementales.

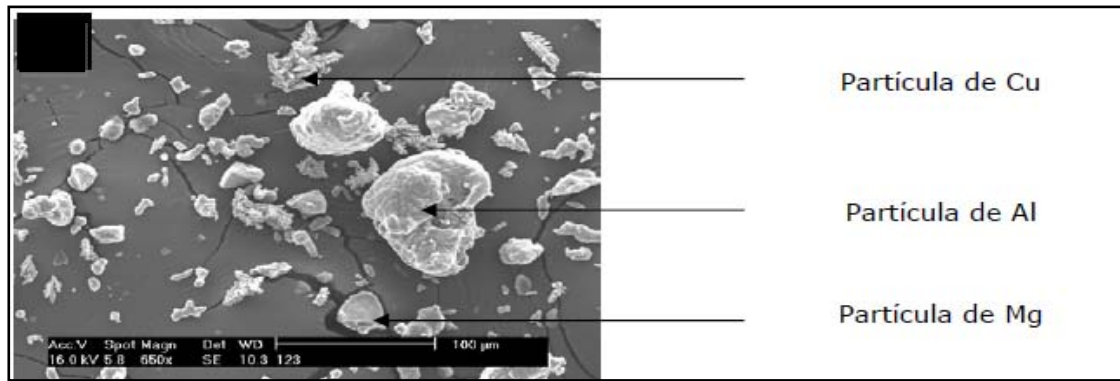


Figura 3.1. Morfología del polvo de la aleación Aluminix 123 [40]

De la diferente morfología de las partículas se puede deducir como ha sido su proceso de obtención, el cobre presentaba una morfología dendrítica claro indicativo que se obtuvo mediante electrolisis, la morfología irregular, pero con los bordes redondeados, que presentaban las partículas de aluminio, hace suponer que fueron atomizadas en agua.

A continuación se muestra en la figura 3.2 la morfología tanto del estaño (a) y (b) como del TiCN (c) y (d).

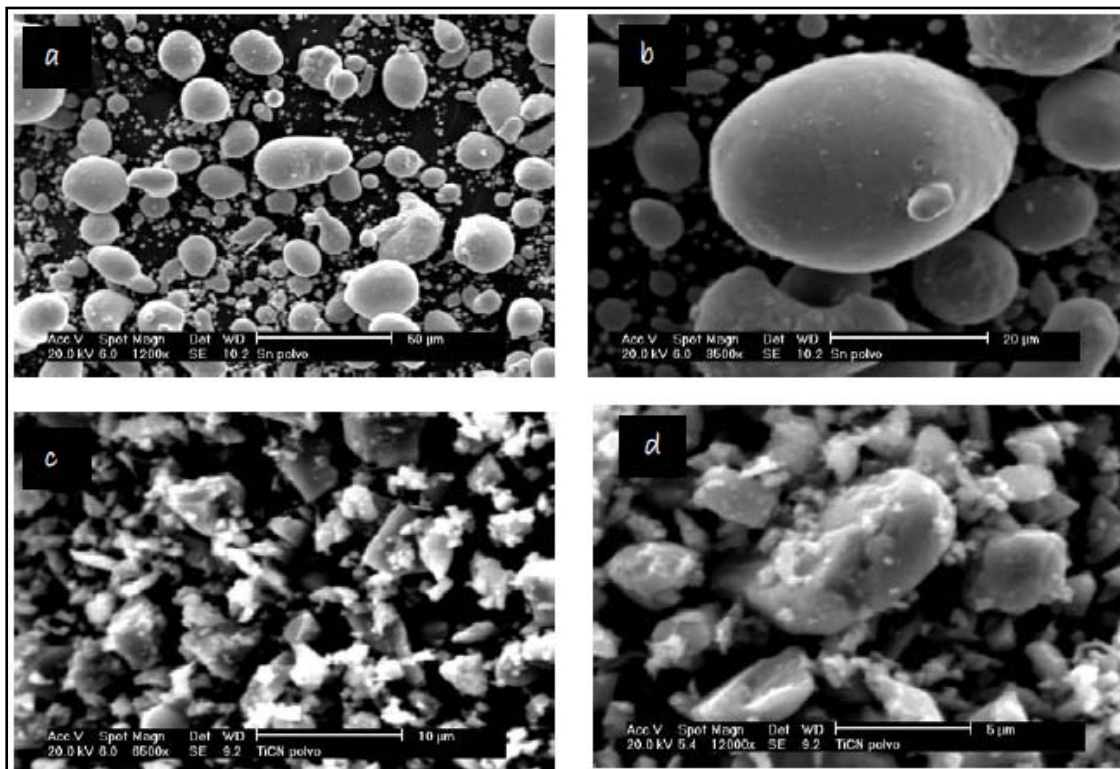


Figura 3.2. Morfología del polvo de Sn (a) y (b) y TiCN (c) y (d) [40]

La morfología esférica de las partículas de estaño es característica de su obtención mediante atomización en gas, sin embargo, las partículas cerámicas de TiCN



se caracterizaban por una morfología angular y su pequeño tamaño, propias de su fragilidad intrínseca y de una molienda mecánica.

A partir de diferentes combinaciones de estos polvos de partida, se obtuvieron la serie de aleaciones/materiales compuestos, objeto de este proyecto.

### 3.3. Proceso de fabricación de las muestras

En este apartado se realizará una descripción del proceso pulvimetalúrgico completo, mediante el cual obtuvieron las muestras que son objeto de análisis y estudio en este proyecto fin de carrera. Los procedimientos que se llevaron a cabo en la elaboración de las muestras se hayan esquematizados en la figura 3.3:

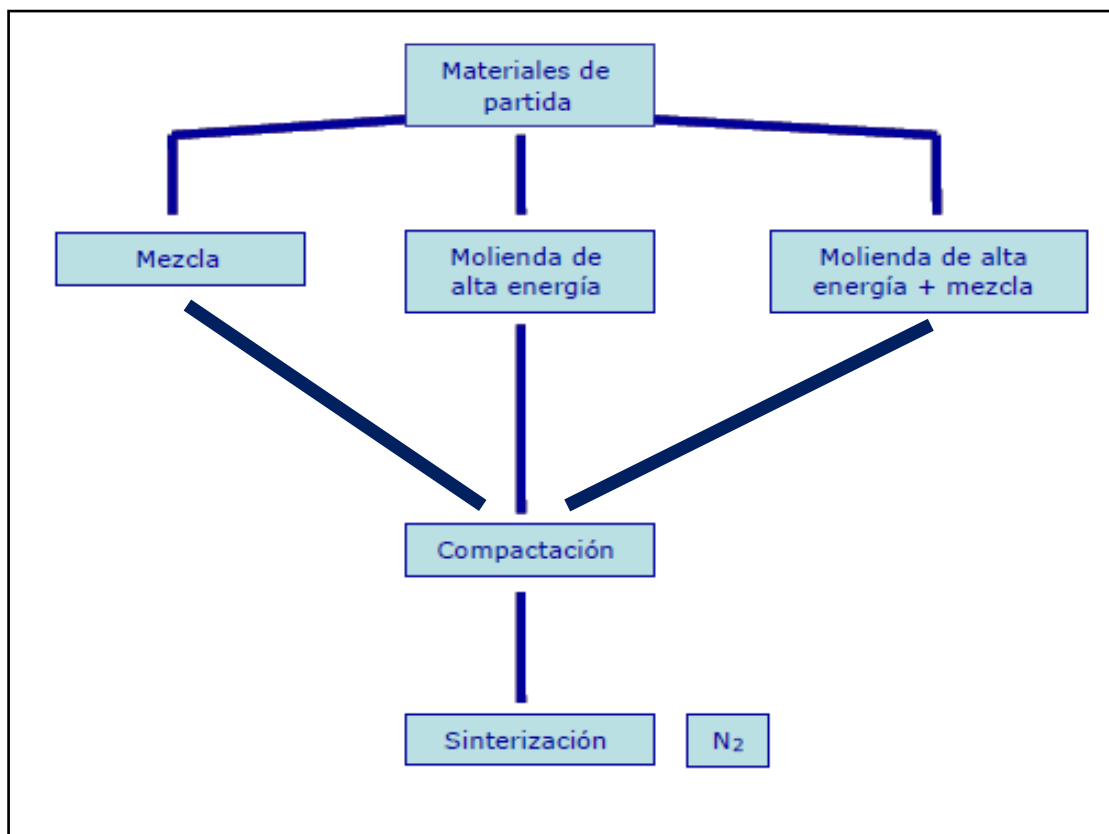


Figura 3.3. Esquema de los procedimientos de fabricación



Para la obtención de las aleaciones y materiales compuestos objeto de estudio, optaron por dos tipos de procesos de mezclado, la mezcla convencional y por aleación mecánica.

El mezclado convencional lo realizaron en una mezcladora Túrbula durante 20 minutos. Esta mezcladora utiliza un recipiente hermético en la que los polvos depositados se someten, sin necesidad de ningún tipo de agente externo, líquido o sólido, a movimientos de rotación, traslación e inversión. Con el movimiento tridimensional conseguido, así como con los cambios de dirección constantes, se obtiene un grado de homogeneidad apreciable en los productos a mezclar. No emplearon ningún tipo de atmósfera protectora durante esta etapa de mezclado, ya que en este tipo de procesos no se generan temperaturas que puedan dar origen a reacciones de los componentes con el oxígeno ambiental.

Por otro lado, como se aprecia en la anterior tabla 3.1, para la obtención de algunas de las muestras de estudio, llevaron a cabo una molienda de alta energía. En el trabajo de tesis mencionado, el proceso de aleación mecánica tanto del Alumix 123, como del Alumix 123 +Sn, se llevó a cabo en un molino horizontal de alta energía o attritor distribuido por la compañía Zoz (Alemania) modelo CM01. Este molino, construido en acero inoxidable, posee en su interior un eje central en el que se han incorporado aspas en varios planos y a varios niveles, también en acero inoxidable. Además utilizaron para esta molienda, bolas de acero que se añaden a la mezcla a tratar y que son las que por efecto del movimiento del propio molino y de las aspas de su interior, proporcionan al colisionar con la muestra, la energía necesaria para este proceso, la atmósfera de molienda que utilizaron fue argón con una pureza del 99.9% como gas inerte, la importancia de la atmósfera de molienda radica en que a las temperaturas generadas durante este tipo de procesos y en presencia de oxígeno y de las propias partículas que se pueden desprender de aspas y bolas. El tiempo que emplearon en la molienda fue 30 horas en todos los casos.

De acuerdo al esquema antes mostrado, tras la obtención de las aleaciones y los materiales compuestos, realizaron el proceso de compactación. Para la compactación de las probetas utilizaron una prensa uniaxial semi-industrial fabricada por Gasbarre Products Incorporation. Se seleccionó para este proyecto probetas compactadas a 700 MPa como valor de presión de compactación; antes de la compactación adicionaron un





agente lubricante (cera Microwax) a la matriz, para evitar un exceso de fricción con el molde y favorecer la extracción de los mismos.

A continuación las muestras las sinterizaron en un horno vertical Lindberg en atmósfera de nitrógeno de alta pureza, (99,999%), que como se demostró en trabajos anteriores [32], condujo a resultados incrementados de las diferentes propiedades estudiadas con respecto a otros sinterizados obtenidos en atmósferas de diferentes naturalezas. El ciclo que utilizaron consta de 2 etapas diferenciadas, tanto por la temperatura a la que se realizaron, como por su duración. La 1ª la realizaron a 300 °C durante 30 minutos y tiene como finalidad la eliminación de los productos de lubricación utilizados en el proceso de aleación mecánica y en el posterior de compactación; la 2ª corresponde a la sinterización, propiamente dicha, y la efectuaron a 590 °C durante 60 minutos. La velocidad de calentamiento que utilizaron fue de 5 °C por minuto para ambas etapas.

### **3.4. Caracterización de las muestras**

#### **3.4.1. Caracterización de los diagramas de equilibrio de fases**

Se han realizado simulaciones para obtener los diagramas de equilibrio de fases de nuestras aleaciones base. Para obtener estas simulaciones se ha hecho uso del programa *Thermo-Calc*. Dicho programa trabaja sobre cálculos termodinámicos previamente obtenidos, considerando sistemas en equilibrio sin tener en cuenta la cinética química de las reacciones ni estados de no equilibrio.

Los cálculos se realizaron considerando una temperatura de 590 °C y una presión de 101325 Pa, similares al proceso experimental llevado a cabo para obtener las aleaciones y materiales compuestos objeto de estudio. Se hizo uso de la base de datos TTAI 6.



### 3.4.2. Caracterización microestructural

Para llevar a cabo la caracterización microestructural es necesario seguir el siguiente procedimiento de preparación de muestras, mediante el cual se obtienen probetas de los distintos materiales de estudio, que pueden someterse más fácilmente a observación a través de microscopio óptico y que, así mismo, se utilizarán para las determinaciones de dureza:

- A. Corte abrasivo.
- B. Embutición.
- C. Desbaste y pulido.
- D. Limpieza por ultrasonidos.

#### A. Corte abrasivo

Este tipo de corte es el más utilizado, ya que la superficie resultante suele ser suave, facilitando el posterior desbaste y pulido, y el corte se realiza rápidamente. Los discos para los cortes abrasivos están formados por granos de materiales duros tales como SiC o polvo de diamante. En este trabajo se emplearon discos de polvo de diamante, figura 3.4.

Para evitar un sobrecalentamiento de la muestra en la zona de corte que podría alterar la microestructura en una amplia zona de la muestra, se seleccionaron los siguientes parámetros:

Velocidad de giro: 5000 r.p.m.

Velocidad de avance 6 mm/min.

Estos parámetros son los mínimos que permiten la cortadura de estos materiales. Además y con el mismo objeto de evitar calentamientos indeseables, se utilizó taladrina para enfriar el corte y como agente lubricante.



Figura 3.4. Máquina de corte abrasivo automático

Se obtuvieron dos muestras de cada material de partida, la primera mediante corte longitudinal de la misma, para el posterior encapsulado por embutición en resina y una segunda, de menor tamaño, para la caracterización térmica.

#### B. Embutición

Dado el pequeño tamaño de las muestras de partida fue necesario llevar a cabo un proceso de embutición para facilitar los posteriores procesos de desbastado y pulido.

Las muestras se encapsularon en el interior de un material químicamente inerte respecto al material que se analiza, y las temperaturas en las que se lleva a cabo el proceso de embutición no deben afectar la estructura del mismo; siguiendo estas premisas se utilizó una resina térmica.

El equipo donde se llevo a cabo el proceso de embutición fue un Hitech Europe, a una presión de 3.2 bar, a una temperatura de 175°C, con un tiempo de polimerización de 20 minutos y el posterior enfriamiento libre hasta temperatura ambiente, ya que en estas condiciones de trabajo, facilitadas por el fabricante de la resina, el proceso de embutición es óptimo y no se afectan las características de las muestras, figura 3.5.



Figura 3.5. Equipo de embutición en resina

Cada material se embutió por separado para que las diferentes características de cada uno, no influyeran en el pulido de los otros ya que, en el caso de haberse usado varias muestras por probeta de embutición, podría haber ocurrido.

### C. Desbaste y pulido

Una vez realizado el encapsulado de las muestras, las probetas así obtenidas se sometieron a un proceso de desbaste y pulido con objeto eliminar los óxidos y las capas más superficiales y de preparar la superficie que posteriormente será objeto de observación. Esta superficie debe quedar lo suficientemente plana y libre de rugosidades como para poder revelar de forma adecuada la estructura mediante LOM

Para la realización de esta operación se utiliza una desbastadora de plato giratorio, sobre la que de forma sucesiva se van colocando papeles abrasivos con diferentes tamaños de grano, cada vez más finos, que al ser utilizados de forma consecutiva, permiten la obtención de cada vez mejores estados superficiales, figura 3.6. Cuando se pasa de un abrasivo a otro, debe girarse la probeta 90 grados y desbastar hasta que se borren por completo las huellas del abrasivo anterior, además se realiza una



limpieza por ultrasonidos y un lavado con abundante agua para eliminar posibles partículas provenientes del propio desbaste que dañarían la muestra. La serie de papeles abrasivos utilizados en orden decreciente de tamaño de grano, ha sido la siguiente: 180, 320, 400, 600 y 1000. El material de estos abrasivos ha sido SiC para los tamaños de 180, 320, 400 y 600 y diamante sintético para el de 1000.

A continuación del desbaste y, utilizando otra máquina de similares características, se procede a la operación de pulido. El pulido tiene por objeto eliminar rayas y pequeñas imperfecciones producidas en la última operación del desbaste, y conseguir así una superficie limpia y uniforme. El éxito del pulido y el tiempo empleado en la operación, dependen en gran parte de la calidad del desbaste.

El pulido de aleaciones de aluminio entraña la dificultad de que suelen ser materiales relativamente blandos, lo cual hace que se formen rayas profundas al ser arañados por partículas duras. Por otro lado se oxidan con facilidad formando un compuesto duro, el óxido de aluminio (alúmina), que puede ser desprendido durante el propio desbaste y pulido.

Para la realización del pulido se empleó como abrasivo una suspensión acuosa de alúmina de 1  $\mu\text{m}$ , aunque también es común el uso de óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de magnesio, o para materiales muy duros una suspensión de polvo de diamante en aceite mineral, a continuación se repitió el proceso con alúmina de 0.3  $\mu\text{m}$ .

En efecto, en el pulido de las muestras de materiales compuestos con TiCN al ser esta un material más duro que la propia alúmina, se apreció la formación de una textura en forma de cráteres ya que la alúmina utilizada como abrasivo, erosionaba al aluminio y no así al TiCN, por lo que fue necesario un posterior pulido utilizando pasta de diamante de 0.1  $\mu\text{m}$ . Aún así, las partículas de TiCN que se desprendían, hicieron muy difícil la eliminación completa de rayas, resultando el proceso de pulido muy costoso en estos casos.

Entre cada etapa de desbaste y pulido, las probetas fueron sometidas a limpieza por ultrasonidos, siguiendo el proceso que se describe en el apartado siguiente.

Al finalizar el pulido, las probetas se lavaron con agua, posteriormente con alcohol y finalmente se secaron con aire caliente.



Figura 3.6. Equipos de desbaste y pulido

#### D. Limpieza por ultrasonidos

La limpieza por ultrasonidos garantiza excelentes resultados en la limpieza de metales. Es muy práctica siempre que sea necesario eliminar la suciedad adherida a metales, esterilizar o limpiar utensilios de metal, etc., pues generalmente implica un ahorro de tiempo y energía.

Los baños de limpieza por ultrasonidos se componen básicamente de un generador productor de energía eléctrica a alta frecuencia (35 kHz) y de una cuba de acero inoxidable que contiene el líquido de limpieza, figura 3.7. La energía de los ultrasonidos transmitida por el líquido genera en todos los puntos de la superficie del objeto, hasta en los más inaccesibles (poros, grietas), una cavitación que efectúa un cepillado de choque, arrancando la suciedad.

Algunas ventajas de esta técnica de limpieza son:

- Bajo consumo de energía eléctrica y de detergente, ya que se utiliza muy diluido.
- Ahorro de tiempo: con este sistema se trabaja más rápido que limpiando manualmente.
- Los huecos y espacios de difícil acceso quedan limpios en el baño de ultrasonidos, sin dejar restos de suciedad.
- Las superficies a limpiar no se dañan durante el proceso.



Figura 3.7. Equipos de limpieza por ultrasonidos

Como se ha adelantado en el apartado de desbaste y pulido, la limpieza por ultrasonidos se aplica entre las diferentes etapas de dichos procesos, ya que al tratarse de materiales porosos, pueden albergar en su interior partículas abrasivas desprendidas en los mismos que han de ser eliminadas antes de continuar con el siguiente paso.

Además se aplicó ultrasonidos de nuevo, a las probetas antes de su análisis por STA para estar seguros de la completa eliminación de cualquier impureza restante o residuos de taladrina.

El tratamiento mediante baño de ultrasonidos ha sido realizado durante 15 minutos a una temperatura de 25 °C.

### 3.4.2.1. Microscopia óptica (LOM) <sup>[41]</sup>

A pesar de los enormes avances de la microscopía electrónica, la microscopía óptica, lejos de quedar como una técnica obsoleta, continúa mejorando. Esto es gracias a las constantes investigaciones que se llevan a cabo para reducir, en lo posible, las limitaciones que esta técnica comporta e incorporar nuevos elementos para una mejora en los exámenes microscópicos.

El microscopio óptico, puede ser de luz transmitida o luz reflejada. El primero se utiliza para aquellos materiales en los que se pueden realizar cortes de capas muy finas



que dejan pasar la luz visible; en caso de materiales muy opacos, se utiliza el de luz reflejada como fue el caso del presente trabajo. En la figura 3.8 se esquematiza este tipo de microscopio.

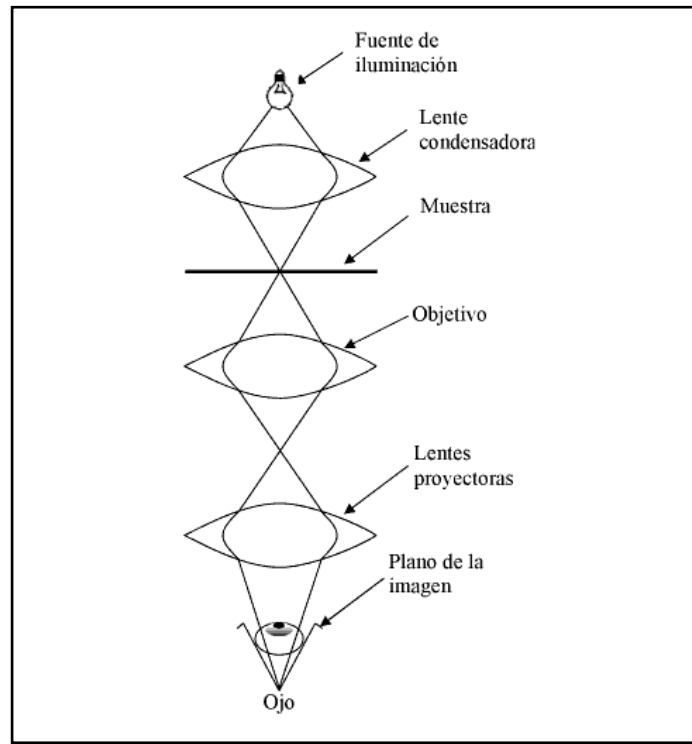


Figura 3.8. Esquema general de un microscopio óptico de luz [41]

El microscopio óptico de reflexión consiste en un haz paralelo de rayos procedentes de una fuente luminosa adecuada, que se refleja en un vidrio plano inclinado para que, a través del objetivo, alcance la probeta metalografía. Una fracción de la luz incidente sobre la superficie de la probeta es reflejada por ella, y vuelve a pasar a través del objeto dando una imagen ampliada del área iluminada. La luz continua hacia arriba a través del reflector de vidrio plano y se amplifica una vez más al pasar por el sistema superior de lentes, denominado ocular. En la figura 3.9 se muestra el esquema de un microscopio óptico de luz reflejada.



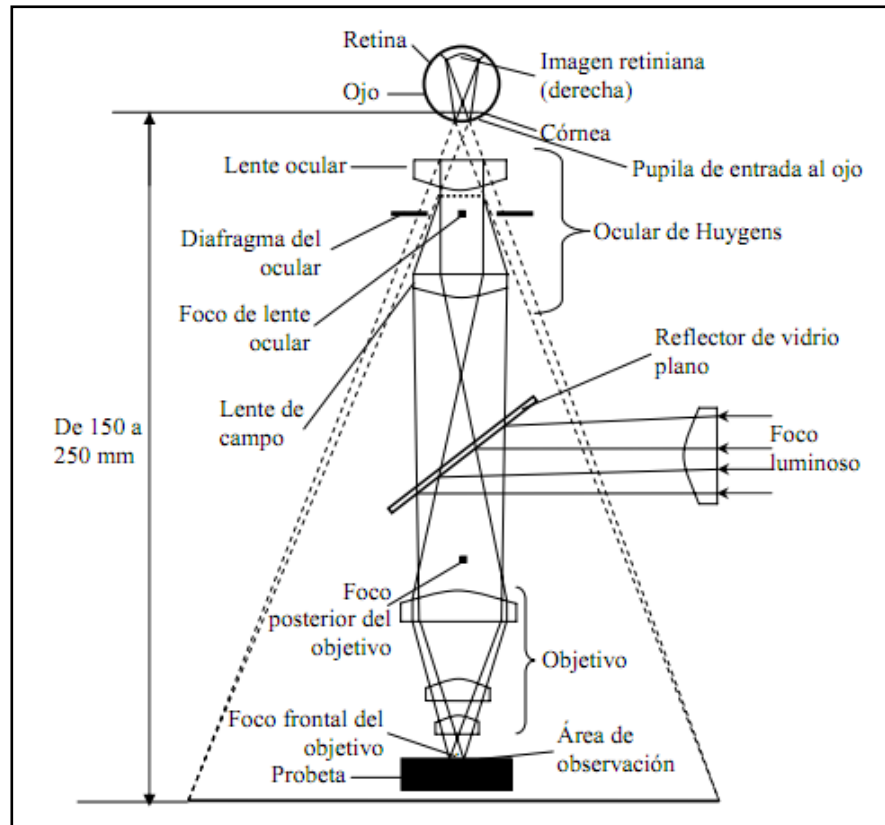


Figura 3.9. Esquema de un microscopio de luz reflejada [41]

Las muestras fueron examinadas con un microscopio óptico Olympus modelo GX-71 (Light optical microscope, LOM) tomando imágenes a diferentes aumentos (10x, 20x, 40x, 100x y 200x) centrándose en la observación de inclusiones, posibles precipitaciones, zonas con mayor índice de porosidad. En general se tomaron 2 o 3 imágenes en cada aumento.

### 3.4.3. Caracterización térmica

Para la caracterización térmica de los diferentes materiales se realizó un análisis térmico simultáneo a las muestras, el equipo utilizado para este fin fue: STA 6000 PERKIN ELMER.

STA 6000 PERKIN ELMER [43]

El STA 6000 es un instrumento pequeño y compacto que ofrece la posibilidad de obtener simultáneamente resultados de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y de análisis termogravimétrico (TGA) mediante una tecnología basada en un sensor



innovador. Además, este instrumento permite equiparlo con un muestrario vertical automático de carga que es capaz gestionar hasta 45 muestras, lo que mejora enormemente la productividad, figura 3.10.

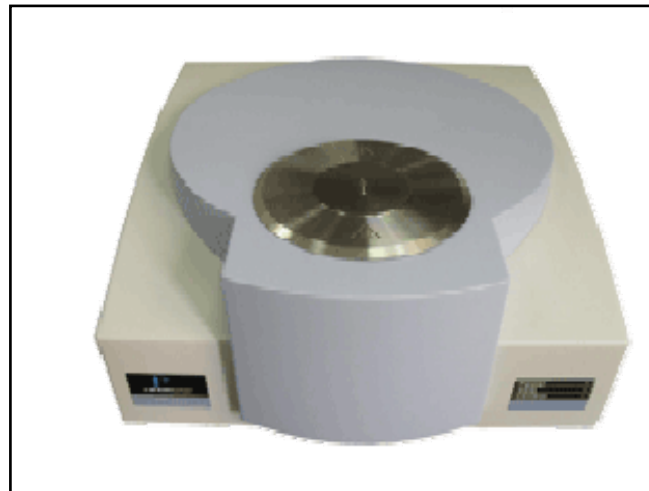


Figura 3.10. STA 6000 PERKIN ELMER

Otras ventajas del STA 6000 son el control de temperaturas preciso, la reducción del tiempo para alcanzar una determinada atmósfera gaseosa pura, y la reducción de los tiempos de enfriamiento lo que también mejora la productividad, todo esto, gracias al sensor innovador llamado SaTurnA , figura 3.11.



Figura 3.11. Sensor saTurnA

La figura 3.12 representa una vista en corte del instrumento. El número 1 hace referencia al sensor SaTurnA, que, como se ve en la figura 3.12, está compuesto por un contenedor en el cual se carga la muestra y de un anillo de referencia, ambos fabricados de platino puro para evitar la corrosión. El numero 2 hace referencia a la balanza que mide el peso de la muestra. Sin embargo, el sensor que es la clave del funcionamiento del STA 6000, está bajo patente y por tanto no se dispone de información.

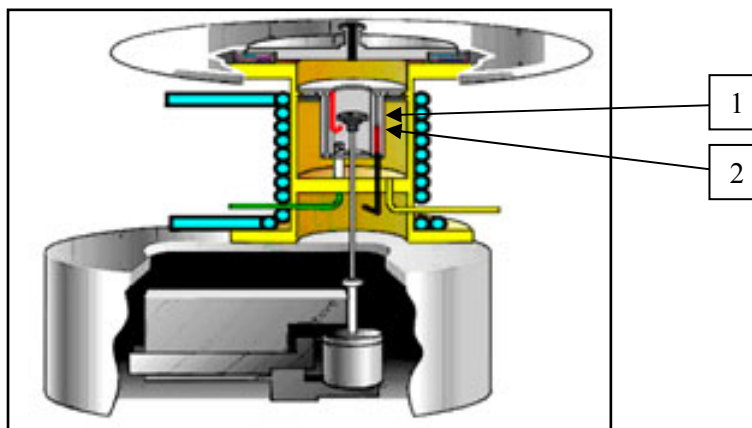


Figura 3.12. Vista en corte del STA 6000

El programa informático que permite controlar el analizador se llama Pyris Manager.

### CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC) [43]

La calorimetría diferencial de barrido mide la diferencia de calor entre la muestra y la referencia como una función de la temperatura. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que la muestra absorba o desprenda calor depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Los intervalos de temperatura en los que se producen estas variaciones en el flujo de calor quedan registradas, pudiéndose determinar los intervalos de fusión y cristalización del material, e incluso en ciertas ocasiones, la temperatura de transición vítrea.

En este proyecto, los análisis calorimétricos realizados se efectuaron con el propósito de estudiar las reacciones endotérmicas y/o exotérmicas debidas a posibles difusiones entre materiales así como para conocer el comportamiento de la aleación/material compuesto en cada una de sus fases. Las cantidades de aleación/material compuesto utilizado para su caracterización térmica fueron de 50-60 mg, la velocidad de calentamiento empleada fue 10°C/min, y el intervalo de temperaturas desde 50°C hasta 650°C en la fase de calentamiento y enfriamiento libremente a temperatura ambiente una vez alcanzada la temperatura de 650°C



## ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) <sup>[43]</sup>

El análisis termogravimétrico mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura cuando la muestra se calienta en una atmósfera controlada.

Las variaciones de temperatura no implican forzosamente un cambio en la masa de la muestra. No obstante, existen cambios térmicos que si van acompañados de un cambio de masa como, por ejemplo, la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción, la oxidación y la vaporización. Todos estos cambios pueden determinarse por análisis termogravimétrico aunque en este trabajo, lo que realmente ha interesado ha sido estudiar las posibles variaciones en la masa debidas, posiblemente a degradaciones térmicas en las aleaciones/ materiales compuestos analizadas.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en atmosfera de nitrógeno a 3 bar utilizando muestras de aproximadamente 50-60 mg. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y el intervalo de temperatura estudiado estaba entre 50 °C y 650 °C para las diez muestras investigadas.

### 3.4.4. Dureza

Para determinar la dureza del material sinterizado se escogió la escala Vickers. Para ello se utilizo un durómetro Vickers, con una carga de 1 Kg.

La determinación de dureza se basa en la medición de la resistencia que oponen los cuerpos a ser penetrados. Los valores se obtienen dividiendo la carga por la superficie de la huella, en el caso de la escala Vickers. El cuerpo penetrador es un diamante tallado en forma de pirámide. Para calcular la dureza se debe medir la mayor diagonal del rombo que forma el diamante al penetrar en la pieza, como se muestra en la figura 3.13.

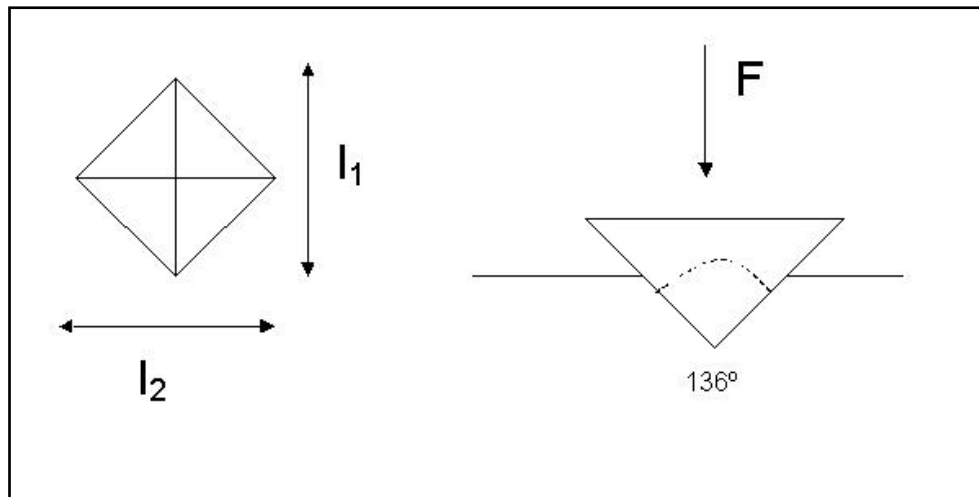


Figura 3.13. Identador de diamante tallado en forma piramidal con ángulo de 136° y huella de indentación Vickers

Para evaluar esta propiedad se realizaron al menos tres penetraciones por material, tomando como valor medio el de la media aritmética de las tres medidas.

El equipo utilizado para realizar el ensayo de dureza ha sido un equipo comercial de la marca Wilson Wolpert.



Figura 3.14. Durómetro universal (Vickers, Rockwell, Brinell)



## **4: Resultados y discusión**

### **4.1. Introducción**

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de los diferentes ensayos realizados, así como el análisis de los valores obtenidos. En el presente proyecto se encuentran las imágenes y gráficas más representativas obtenidas mediante THERMO CALC, LOM y STA.

A modo de recordatorio, las aleaciones/materiales compuestos que se estudiaron para la realización del presente proyecto son las que aparecen en la siguiente tabla 4.1.

Tabla 4.1. Aleaciones y materiales compuestos estudiados

| <b>Aleación/Material Compuesto</b>                   | <b>Nomenclatura</b> |
|--|---------------------|
| Alumix 123   | M                   |
| Alumix 123 + 0,15 % Sn                               | M+Sn                |
| Alumix 123 aleado mecánicamente                      | MA                  |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 0,15% Sn           | MA+Sn               |
| Alumix 123 + 0,15% Sn aleado mecánicamente           | MASn                |
| Alumix 123 + 5% TiCN                                 | M+R                 |
| Alumix 123 + 0,15% Sn + 5% TiCN                      | M+Sn+R              |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 5% TiCN            | MA+R                |
| Alumix 123 aleado mecánicamente + 0,15% Sn + 5% TiCN | MA+Sn+R             |
| Alumix 123 + 0,15% Sn aleado mecánicamente + 5% TiCN | MASn+R              |

### **4.2. Caracterización de los diagramas de equilibrio de fases**

En este apartado se realizará el análisis de los diagramas de equilibrio de fases, obtenidos mediante el software THERMO CALC 5.0, explicado anteriormente en el procedimiento experimental.



El primer diagrama analizado es Al-Cu, debido a su importancia en la aleación base, Alumix 123. Las aleaciones de aluminio de la serie 2xxx tienen al Cu como principal elemento aleante, por lo que se decidió llevar a cabo el estudio de su diagrama de fases, dejando a parte el resto de elementos para simplificar la simulación y poder comparar con diagramas de fase teóricos.

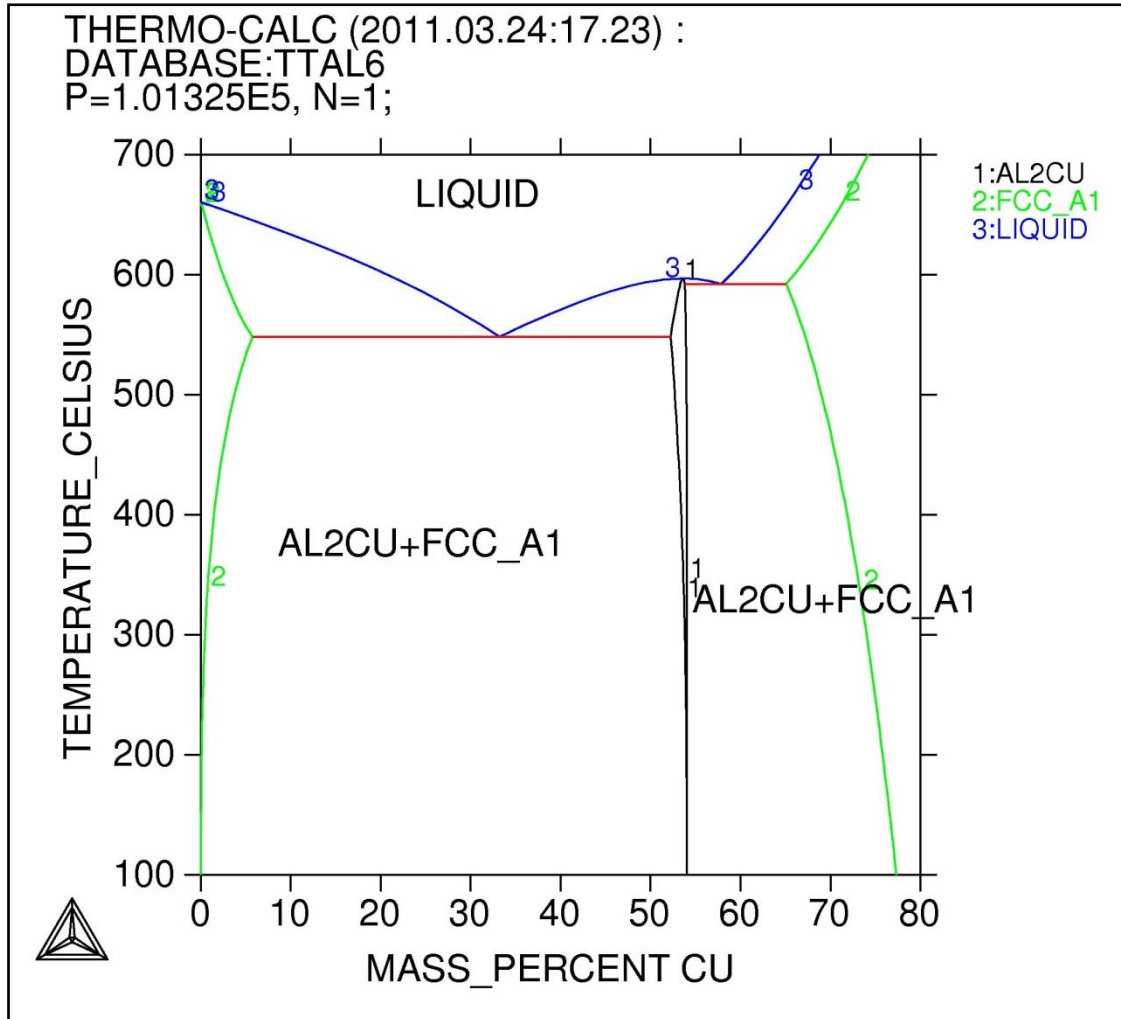


Figura 4.1. Diagrama de fase del Al-Cu (Thermo calc)

La adición de elementos añade más complejidad a los diagramas de fases y puede modificar las curvas de equilibrio. Esta simulación se realiza como una primera aproximación al diagrama de fases del Alumix 123.

En la figura 4.1 se presenta el diagrama de equilibrio de la aleación binaria de Al-Cu simulado por Thermo-Calc. Se observa que existe un punto eutéctico a 547° C y a una composición del 33 % en peso en cobre. En este punto se tiene en equilibrio una



solución sólida de aluminio (fase  $\alpha$ ) y un intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$  de estructura cristalina tetragonal centrada [44]. En el diagrama de equilibrio también se puede ver que la solubilidad del cobre en la fase  $\alpha$  varía con la temperatura: es máxima a la temperatura del eutéctico (5,7 %) y presenta valores del 0,1-0,2 % a los 250° C.

Para contrastar los valores obtenidos a través del Thermo calc, se muestra a continuación en la figura 4.2. el diagrama de fases Al-Cu. [44]

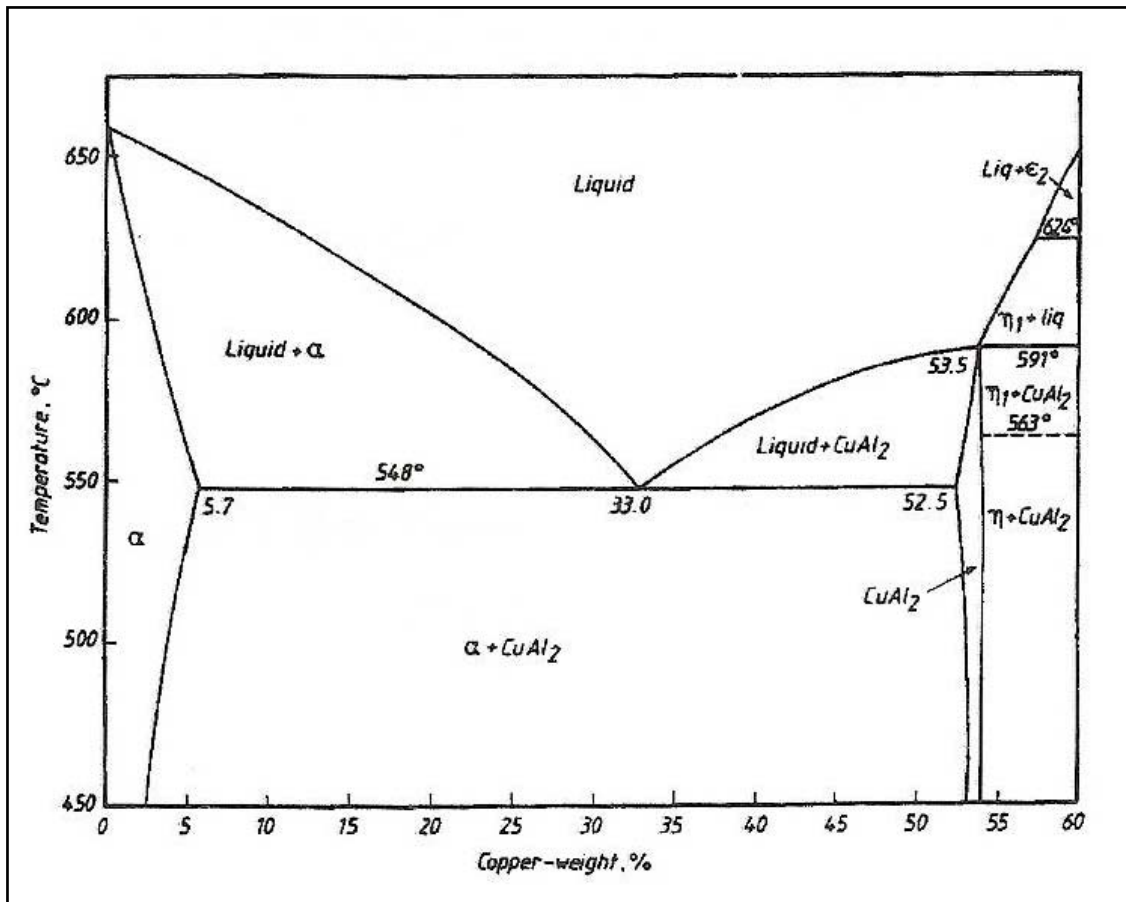


Figura 4.2. Diagrama de fase del Al-Cu [44]

Se puede comprobar que ambos diagramas son equivalentes, (aunque presentan algunas disimilitudes), con lo cual los resultados obtenidos mediante Thermo calc se consideran aceptables. Es interesante observar el valor de porcentaje de masa en el que se produce el compuesto intermetálico aluminuro de cobre; aparece con una proporción de peso cercana al 55%. Durante los procesos difusivos, que se producen durante la sinterización de los polvos premezclados, cuando se alcance esta composición, se formará una fase líquida.





A continuación, se obtuvo el diagrama de equilibrio de fases de la aleación base, Alumix 123, esta aleación como se ha comentado anteriormente está compuesta por; aluminio, cobre, silicio y magnesio. Las cantidades que se introdujeron en el Thermo calc fueron las que aparecen en la siguiente tabla 4.2.

Tabla 4.2. Composición de Alumix 123

| Composición |      |
|-------------|------|
| Elemento    | %    |
| Al          | 94,3 |
| Cu          | 4,6  |
| Mg          | 0,6  |
| Si          | 0,5  |

Con los valores de la tabla 4.2, se obtuvo el siguiente diagrama de fases, figura 4.3.

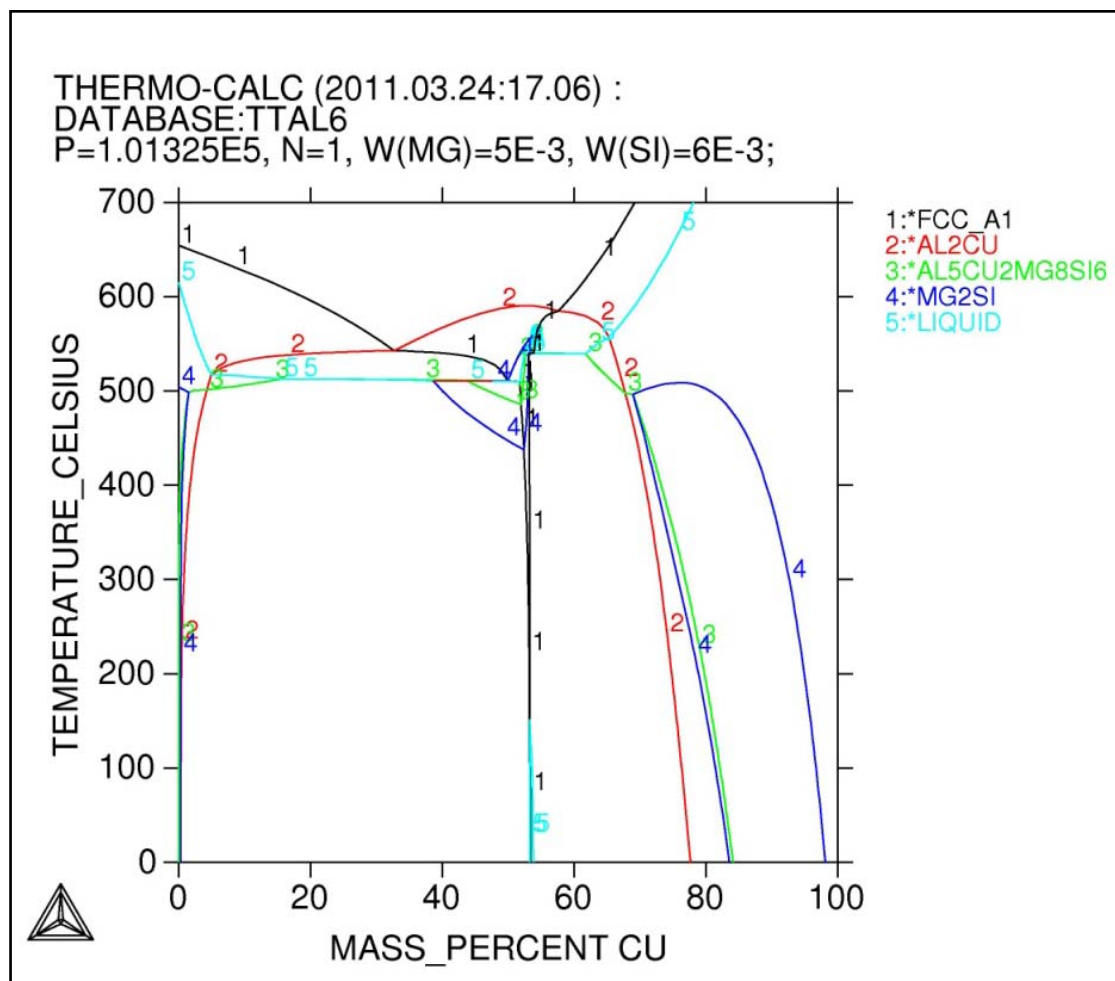


Figura 4.3. Diagrama de fases del Alumix 123 (Thermo calc)



Como se puede apreciar, en el diagrama obtenido aparecen numerosas fases en las que interactúan los elementos adicionados que forman la aleación, cabe resaltar que el punto eutéctico está a 547°C y compuesto intermetálico aparece con una concentración de cobre de aproximadamente el 55%, como en el diagrama teórico de Al-Cu.

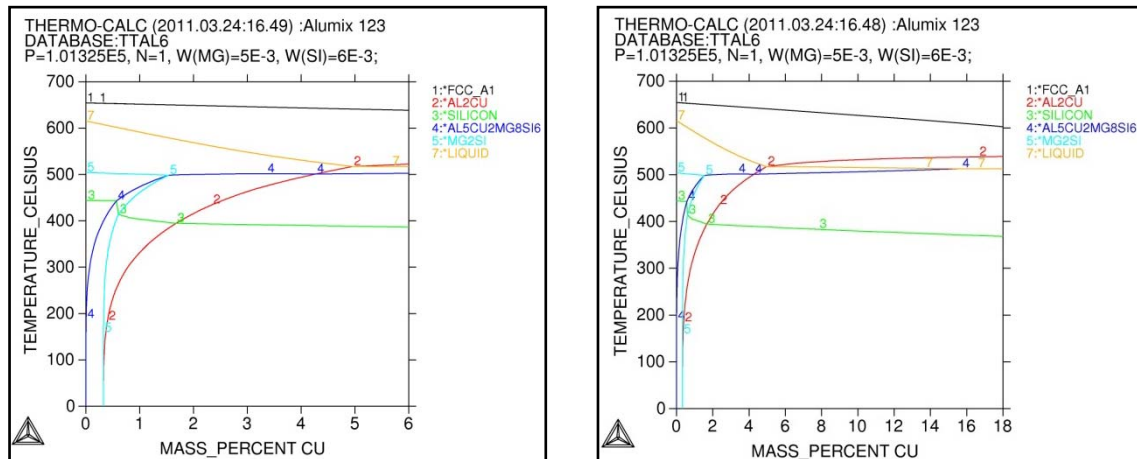


Figura 4.4. Ampliación del diagrama de fases del Alumix 123, en bajo contenido en Cu (Thermo calc)

Para abordar el estudio de estas fases, se planteará una posible línea futura de investigación, dada la gran complejidad del diagrama, por lo que se continuó el estudio con simulaciones Al-Cu.

Se realizó un análisis con Thermo-Calc, el diagrama de fases de equilibrio de la aleación Al-Cu, adicionando estaño, para ver el efecto que este elemento podía tener sobre el Alumix 123 y sobre las aleaciones de la serie 2xxx en general. En la tabla 4.3 se muestra la composición utilizada en este caso.

Tabla 4.3. Composición Al-Cu-Sn simulado con Thermo-Calc

| Composición |       |
|-------------|-------|
| Elemento    | %     |
| Cu          | 4.59  |
| Sn          | 0.15  |
| Al          | 95.26 |



Introduciendo estos valores en el software se obtiene el diagrama de fases de la figura 4.5, en el que se distingue la presencia de la fase aluminuro de cobre ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) en las distintas regiones, así como la aparición de otras nuevas, la presencia del estaño podría explicar la modificación en la presencia de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , ya que la adición de estaño, metal que a estado líquido presenta menor tensión superficial, provoca una disminución del ángulo de contacto o ángulo de mojado, favoreciendo la sinterización con fase líquida [39].

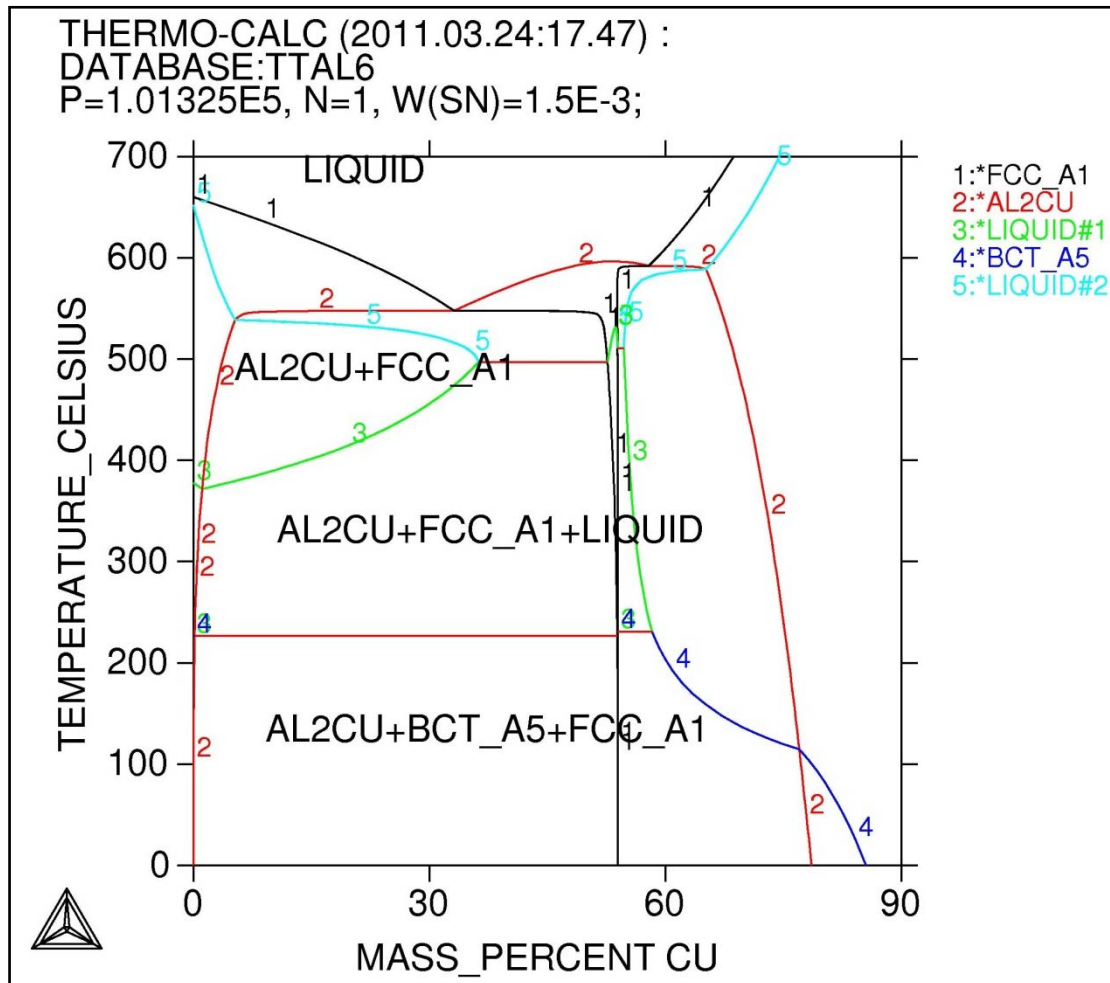


Figura 4.5. Diagrama de fases del Al-Cu-Sn simulado con Thermo-Calc

En el diagrama también se observa la línea de liquidus del estaño, lo cual parece lógico, ya que el punto de fusión del estaño es 232°C. Por otra parte, el punto eutéctico permanece a 547°C y a una composición del 33% de cobre, lo que indica que la adición de estaño no hace variar las fases por encima del eutéctico, salvo la aparición de estaño en estado líquido, ya que es inmiscible con el resto de constituyentes.



La siguiente imagen, figura 4.6, es un diagrama de fases ternario, que se realizó con el fin de estudiar más en detalle la influencia del estaño en la aleación base del proyecto, Alumix 123.

El diagrama ternario se realizó considerando como isoterma una temperatura de 590°C, intentando simular de forma fehaciente las condiciones establecidas durante el proceso de sinterizado de todas las muestras estudiadas en el proyecto.

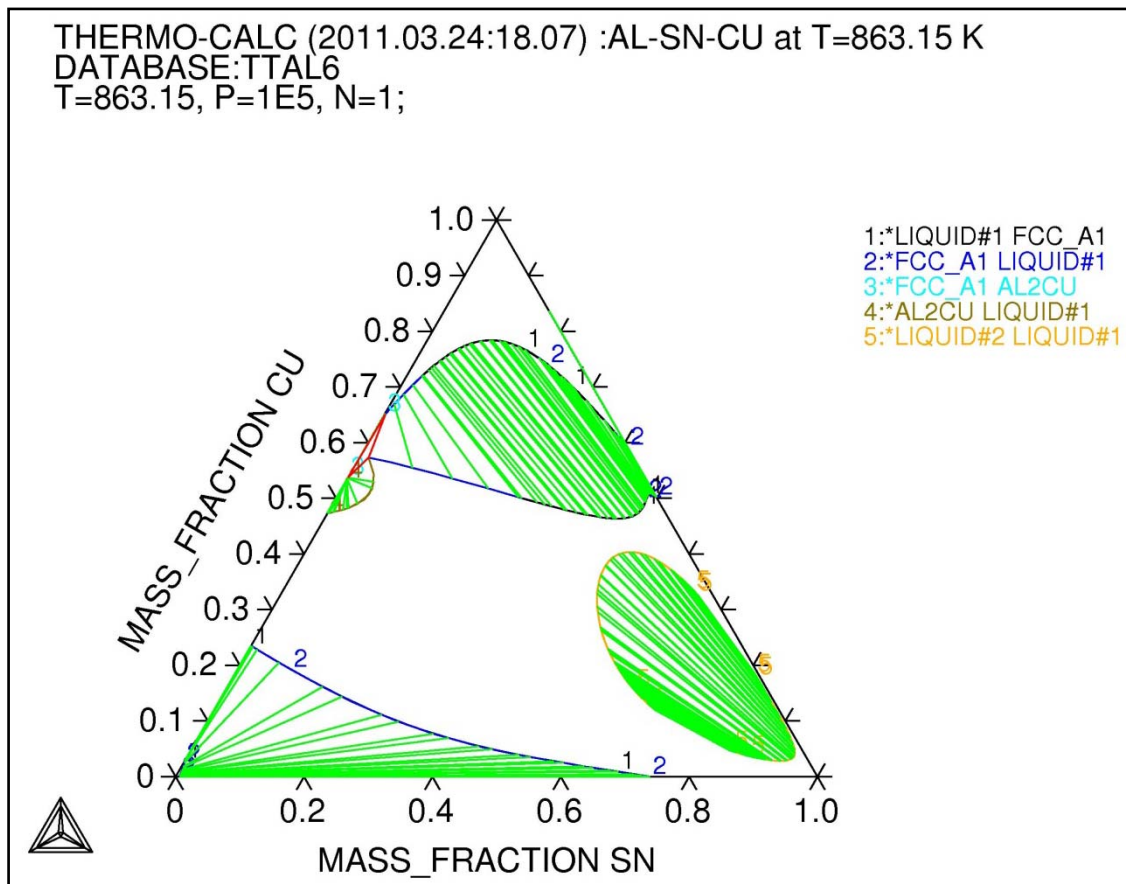


Figura 4.6. Diagrama de fases ternario del Al-Cu-Sn (Thermo calc)

A esta temperatura se encuentran zonas en las que coexisten varios líquidos de distinta composición (posible monotéctico), estaño fundido, con  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . De esta forma se entiende mejor el fenómeno que ocurre durante la sinterización, este fenómeno se puede explicar de la siguiente manera:

Durante la difusión del aluminio y el cobre, influido por la presencia del estaño añadido, ya en fase líquida y como se ilustra en la siguiente imagen, figura 4.7, se podría mejorar el proceso de sinterización.

El estaño líquido se segrega a la superficie del líquido formado por el eutéctico  $\alpha$  +  $\text{Al}_2\text{Cu}$  por tener menor tensión superficial, lo que justifica la presencia de varios líquidos inmiscibles a una temperatura.

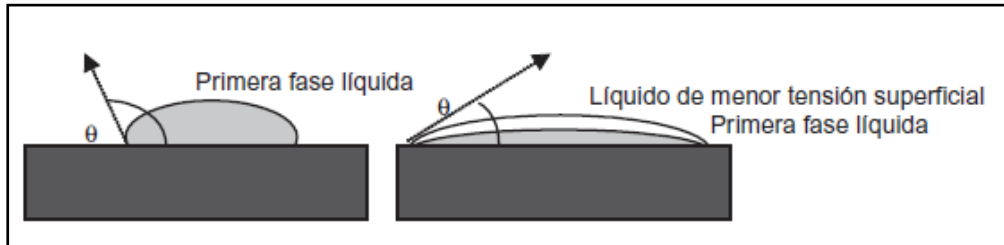


Figura 4.7. Influencia de la adición de un líquido de menor tensión superficial en el ángulo de contacto [39]

### 4.3. Caracterización térmica y microestructural

En este apartado se muestran los resultados de la caracterización de las diferentes aleaciones/materiales compuestos que figuran en la tabla 4.1.

Como se ha comentado anteriormente la caracterización térmica se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido y termogravimétrica (STA), la caracterización microestructural de las probetas se realizó mediante microscopía óptica (LOM).

En este capítulo se estudiarán los parámetros, tales como, porosidad, presencia de precipitaciones, homogeneidad..., en las aleaciones/materiales compuestos y se intentará deducir como afectan tanto la adición de trazas de estaño, refuerzo de carbonitruro de titanio, como los diferentes agentes que intervienen en el proceso pulvimetalúrgico en la microestructura. Así mismo se intentará relacionar las observaciones de LOM con los eventos que se puedan registrar en el análisis térmico.

### 4.3.1. Alumix 123

En la figura 4.8 se muestra la aleación base, Alumix 123. Destaca la gran cantidad de porosidad que presenta. El tamaño aproximado de esta porosidad es de 100  $\mu\text{m}$ , lo que indicaría que esta aleación no tendrá un valor de densidad óptimo y presentará peores propiedades de dureza.

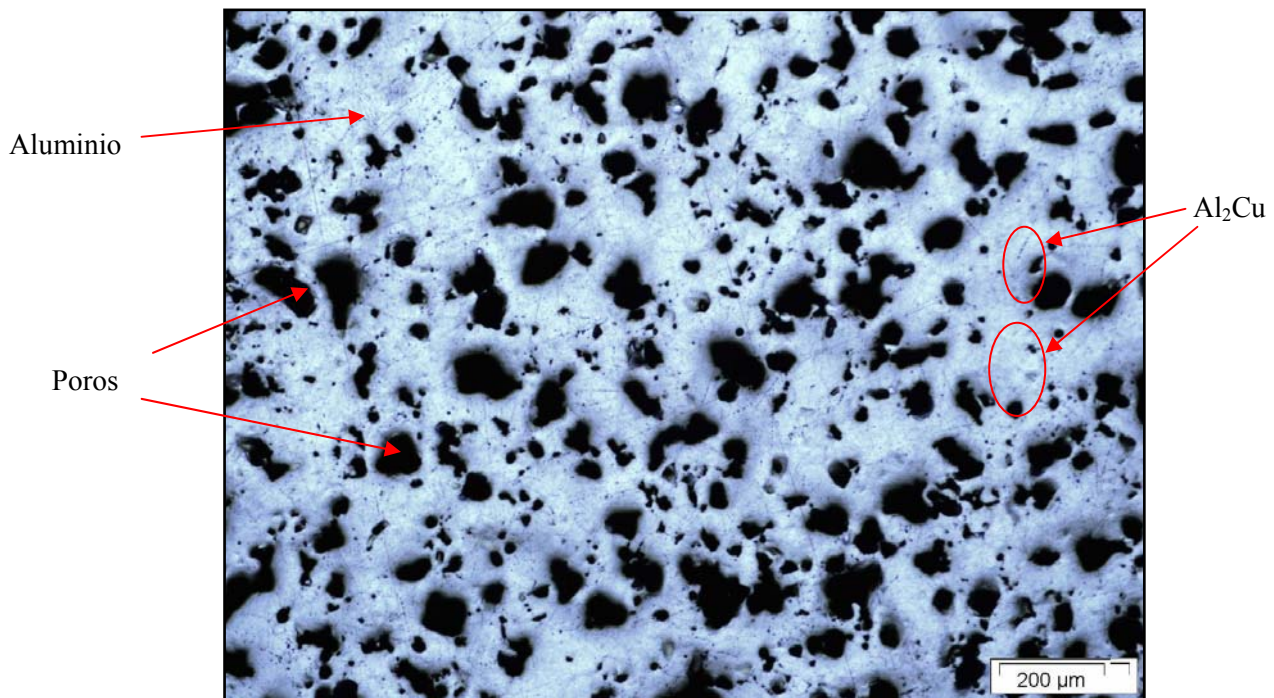


Figura 4.8. Microestructura de la aleación Alumix 123 (10x)

En la figura se pueden distinguir también diferentes tonalidades, una clara (brillante), que corresponde al aluminio y otra más rojiza, que podría ser el compuesto intermetálico  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . La presencia de estas zonas ricas en cobre se podría explicar asociándola al fenómeno de difusión, dando lugar a la fase líquida, la cual se produce cuando las partículas de cobre y aluminio difunde y el contenido en cobre alcanza aproximadamente el 50%, como se ha podido ver en la figura 4.1.



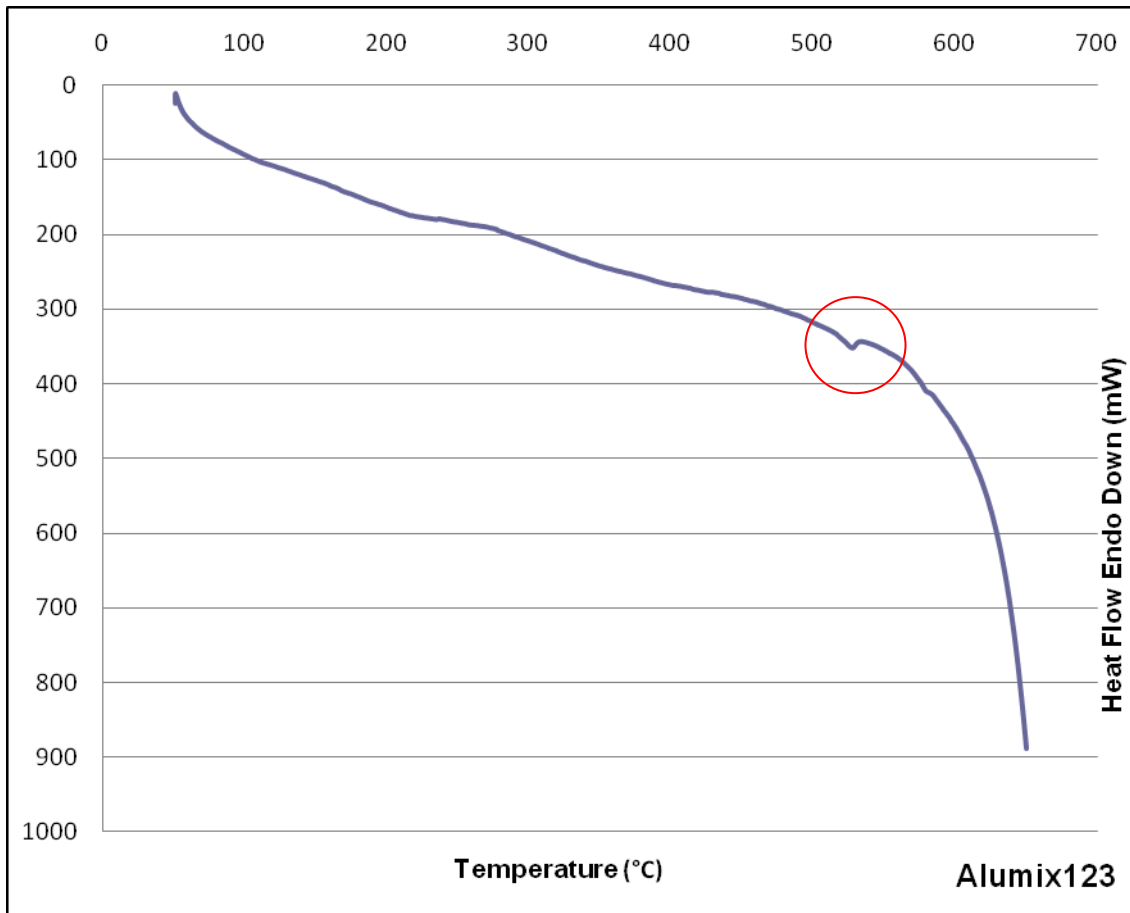
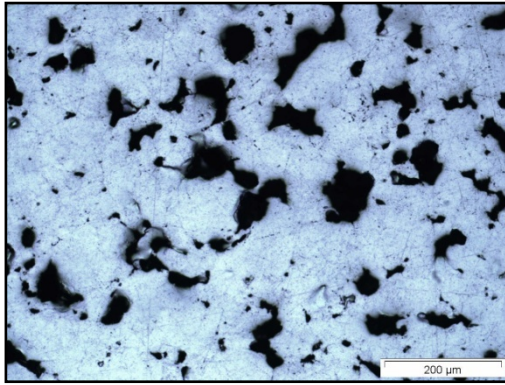
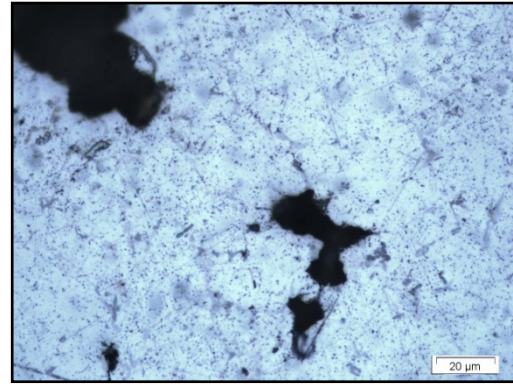


Figura 4.9. Calorimetría de la aleación AlumiX 123

En la figura 4.9, gráfico de calorimetría, se observa un pico que podría ser una reacción endotérmica, debido a la disolución de una fase, que podría corresponder a los precipitados de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Esta reacción se produce a  $530^\circ\text{C}$  y, observando el diagrama de fases, figura 4.1, se aprecia que nos encontramos en la zona en la que convive la solución sólida de aluminio con la fase aluminuro de cobre. Se observa también una bajada pronunciada, que comienza aproximadamente a  $620^\circ\text{C}$ , correspondiente a la fusión del aluminio.



(a)



(b)

Figura 4.10. Detalle de la microestructura de la aleación AlumiX 123, (a) 20x, (b) 100x

La precipitación de  $\text{Al}_2\text{Cu}$  se ve de forma más clara en las figuras anteriores, figura 4.10. Se observan dos tonalidades diferenciadas como se ha explicado anteriormente.

A continuación aparece la gráfica termogravimétrica obtenida simultáneamente con la calorimetría, figura 4.11.

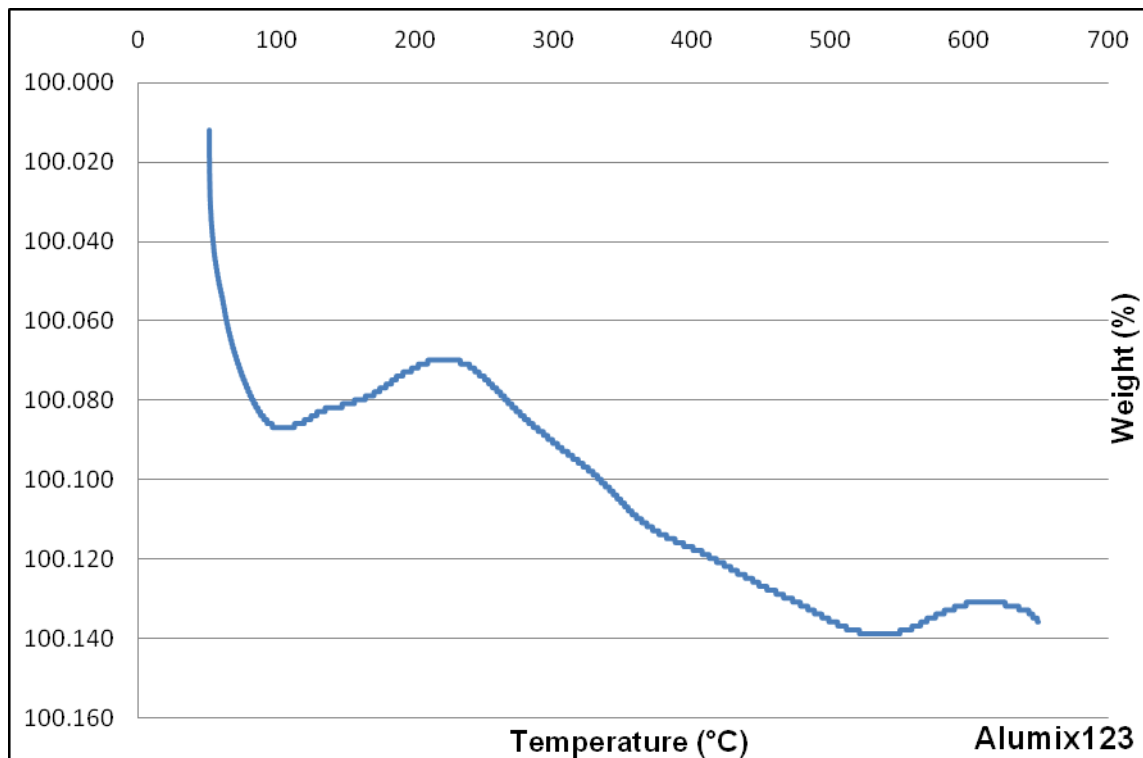


Figura 4.11. Termogravimetría de la aleación AlumiX 123





Se observa que no hay variaciones de masa apreciables en función de la temperatura. Esto se debe a que ningún elemento de la aleación gasifica o sufre algún fenómeno que implique pérdida de masa, lo cual es congruente con el hecho de que la muestra está ya sinterizada siendo en este proceso donde se producen este tipo de fenómenos. Además, tampoco se observa ganancia de masa, que podía ser debida a oxidación, lo cual demuestra la efectividad de la atmósfera protectora de  $N_2$ .

### 4.3.2. Alumix 123 aleado mecánicamente

En la siguiente figura 4.12, se analiza la influencia que tiene el proceso de aleado mecánico de allear a el, Alumix 123, antes de su compactación y sinterización.



Figura 4.12. Microestructura de la aleación 123MA (10x)

En el caso de la aleación que ha sido sometida a aleado mecánico se puede identificar perfectamente la disminución del tamaño de los poros. Se aprecia una microestructura más homogénea, con las zonas ricas en cobre mejor distribuidas que en el material sin allear mecánicamente, según se observa mejor en las imágenes con más aumentos.



Esto es debido a que con aleación mecánica los componentes de la aleación están más finamente y homogéneamente distribuidos. Además, la disminución de tamaño de partícula y la mayor presencia de defectos y dislocaciones favorece la sinterización, disminuyendo tanto la cantidad como el tamaño de la porosidad.

A continuación se muestra la gráfica de calorimetría, figura 4.13.

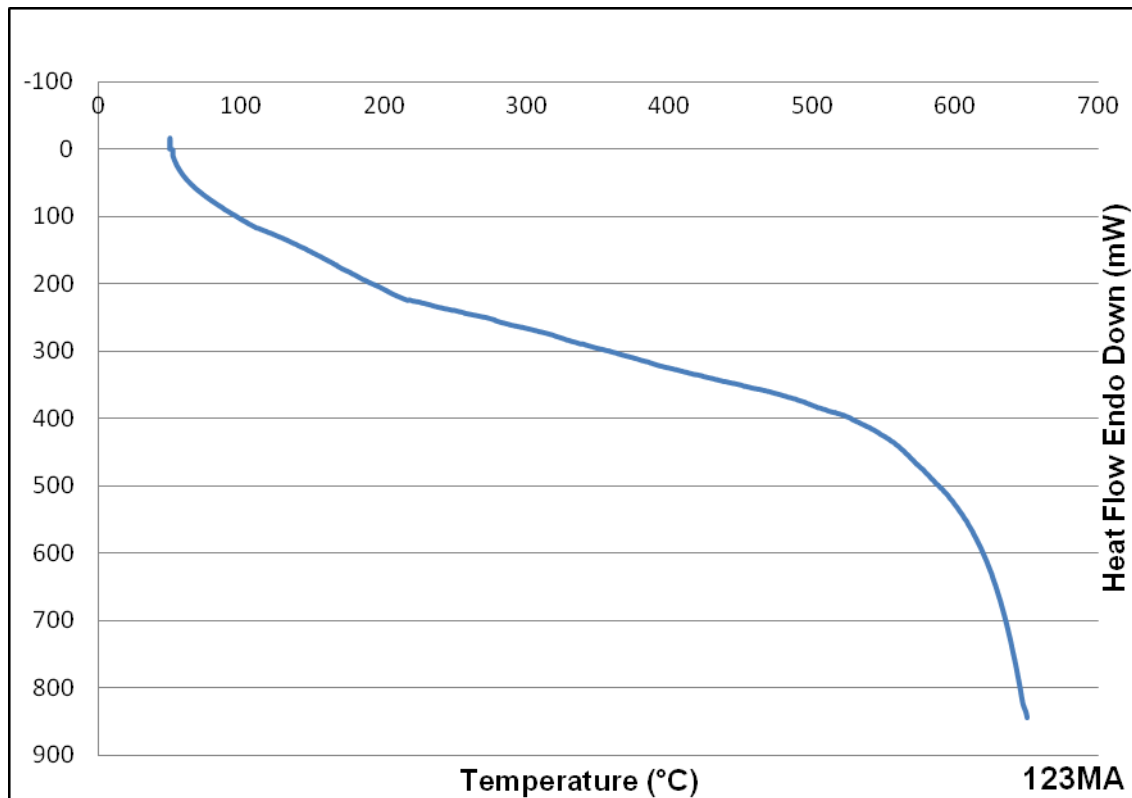


Figura 4.13. Calorimetría de la aleación Aluminix 123 aleada mecánicamente

A la vista del gráfico, se puede concluir que no se ha producido ninguna reacción, endotérmica o exotérmica, explicable por la mayor homogeneidad presente en el material aleado mecánicamente y como resultado de una mejor sinterización, lo que implica una mayor difusión del aluminio-cobre.

Por otra parte, la microestructura aparece más homogénea, con las zonas ricas en cobre mucho más finas y mejor distribuidas. Se aprecia, además un menor número de poros como se observa en las siguientes imágenes con más claridad.

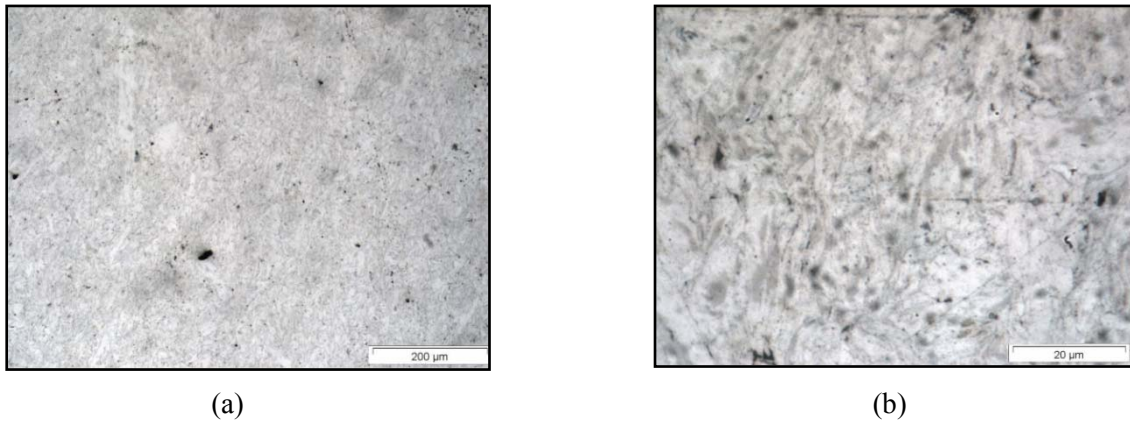


Figura 4.14. Detalle de la microestructura de la aleación Alumix 123 MA  
(a) 20x, (b) 200x

Los resultados de la termogravimetría no han proporcionado información adicional. En el caso de la aleación 123MA aparece una pérdida de masa del orden del 3,8%, lo cual sólo se podría atribuir a que durante el proceso de corte, la taladrina usada se introdujera en el interior de los poros y en el proceso de limpieza no se eliminó en su totalidad. Esto puede ser debido a que al ser el poro más pequeño, sea más difícil de extraer precisamente y su volatilización se refleja en la termogravimetría.

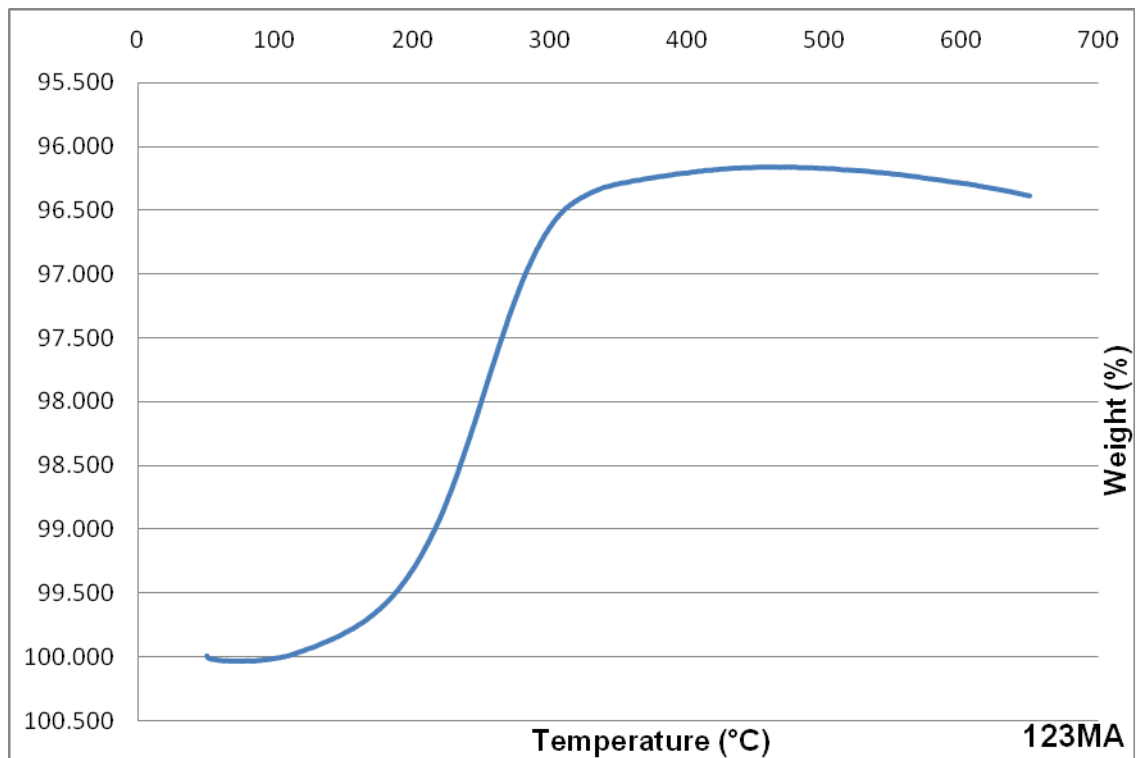


Figura 4.15. Termogravimetría de la aleación 123MA

### 4.3.3. Alumix 123 + Sn

En este apartado se analiza la influencia que tiene el estaño como elemento de aleación adicionado a la aleación base, Alumix 123.

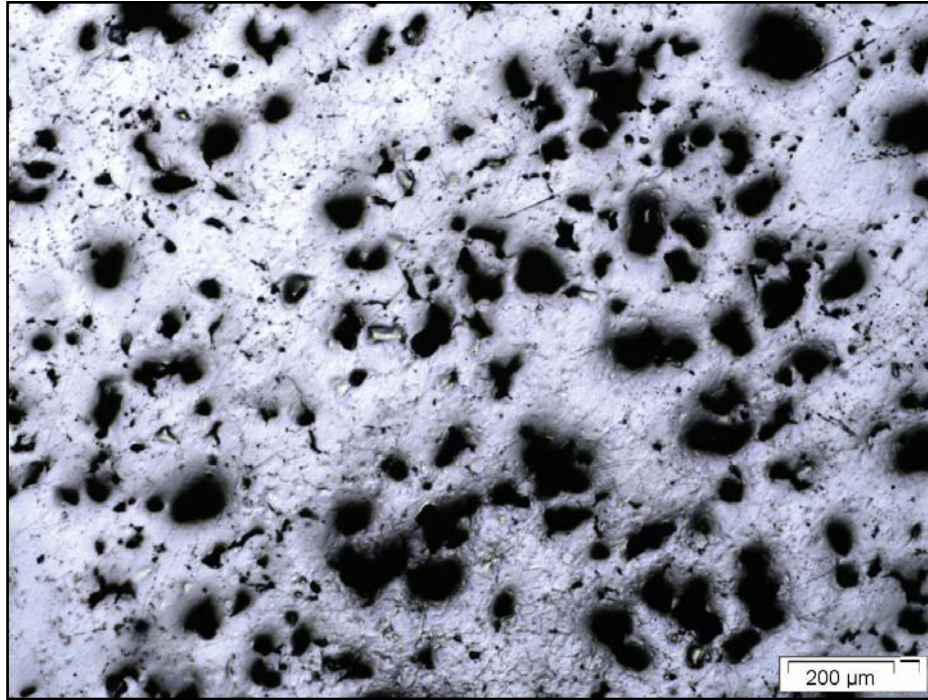


Figura 4.16. Microestructura de la aleación 123 + Sn (10x)

En las micrografías no se aprecian grandes diferencias microestructurales tras la adición de estaño respecto a la aleación base. En la figura 4.16 se observa que la distribución de las zonas ricas en cobre no presenta grandes diferencias con respecto a ella y que la porosidad también es similar.

Por medio de la calorimetría también se puede comprobar (figura 4.17), que no se han producido cambios significativos con respecto al material en estado original, si se exceptúa lo observable en la zona que corresponde a la temperatura de fusión del estaño (232°C). En esta zona se puede distinguir un pequeño cambio, debido probablemente a que la cantidad adicionada del mismo fue de tan solo 0.15%, y que puede ser debido a la aparición de una fase líquida rica en estaño.

Probablemente el pico exotérmico que aparece a 480°C, sea un error del equipo de medida, ya que no corresponde a la desaparición a precipitación de ninguna fase...

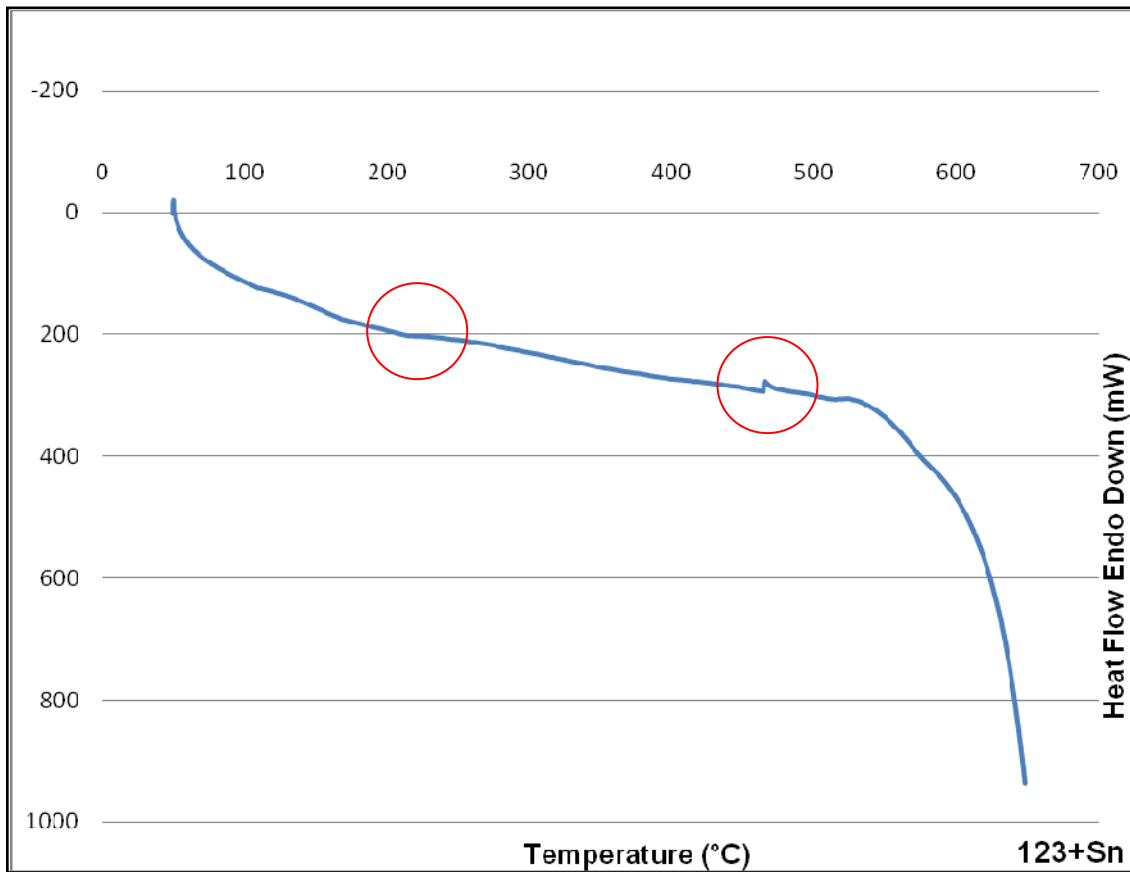
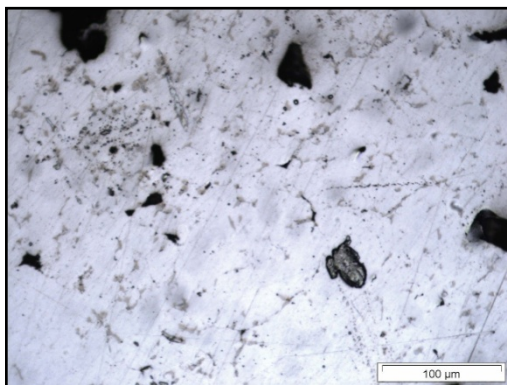
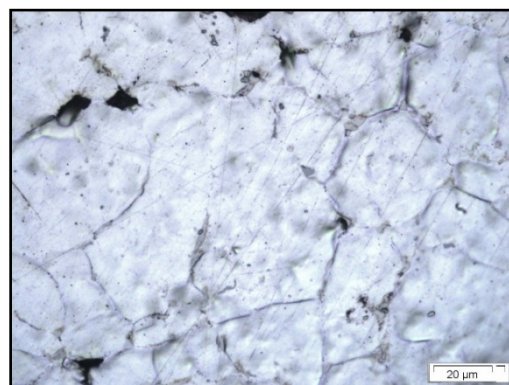


Figura 4.17. Calorimetría de la aleación 123 + Sn

En la siguiente imagen, figura 4.18, se observa, rodeando lo que podrían ser las partículas iniciales, la aparición de estaño. De ser así se podría pensar que, de forma puntual, hay estaño alrededor de las mismas.



(a)



(b)

Figura 4.18. Detalle de la microestructura de la aleación Alumix 123 + Sn  
(a) 40x, (b) 100x





Al igual que en la aleación base y en las sucesivas gráficas termogravimétricas no se observan variaciones en la masa, lo cual parece lógico, como se ha comentado anteriormente, salvo por la posible presencia de taladrina en el interior de los poros. El que no se produzca pérdida en masa aparente puede estar relacionado con la mayor porosidad, que permite mejor limpieza de la muestra.

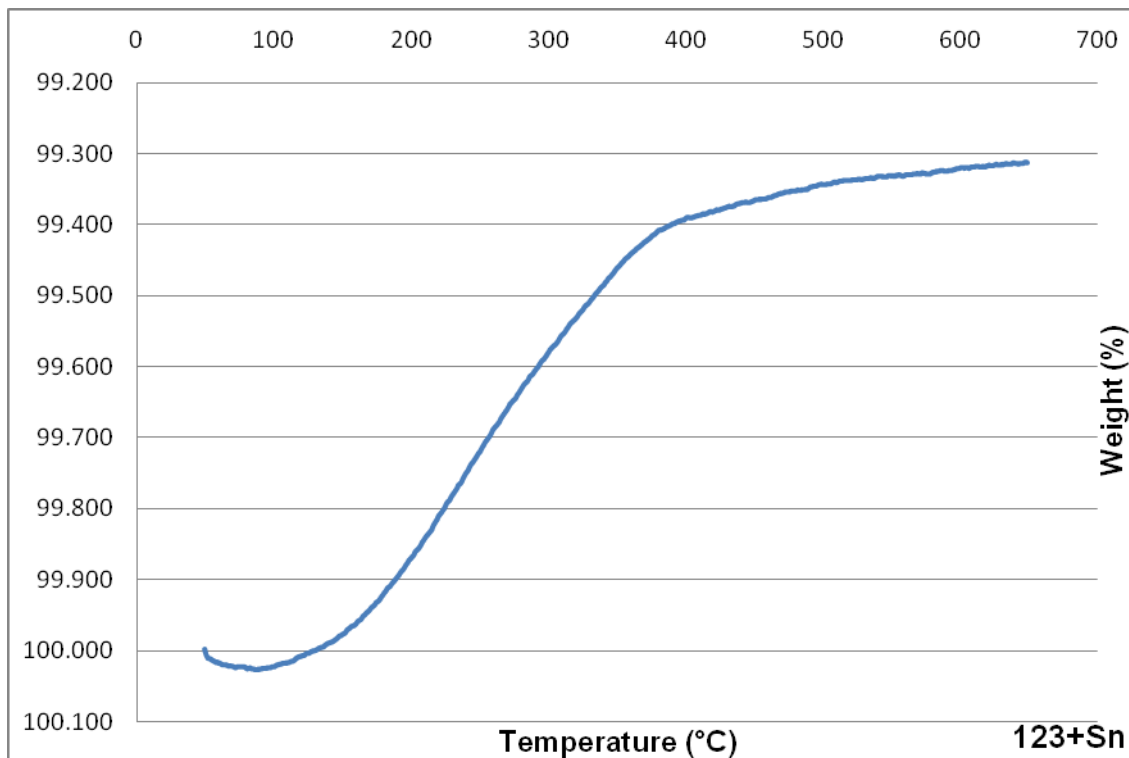


Figura 4.19. Termogravimetría de la aleación 123+Sn

#### 4.3.4. Alumix 123 aleado mecánicamente + Sn

En este apartado se considera la influencia de la adición de estaño, en este caso a la aleación base tras el proceso de aleado mecánico antes de su compactación y sinterización...

Posteriormente se analizará, más en detalle, la influencia que tiene la adición de estaño antes o después de la aleación mecánica.



Figura 4.20. Microestructura de la aleación 123MA + Sn (10x)

En la micrografía no se aprecian grandes diferencias microestructurales tras la adición de estaño respecto a la aleación base aleada mecánicamente. En la figura 4.20 se observa que la distribución de las zonas ricas en cobre es muy similar en ambas, al igual que la porosidad, aunque se han encontrado zonas, de manera puntual, en las que existe mayor porosidad y también partículas de estaño. La observación de este fenómeno se puede comprobar mediante las imágenes de la figura 4.21 que muestran un detalle de esto.

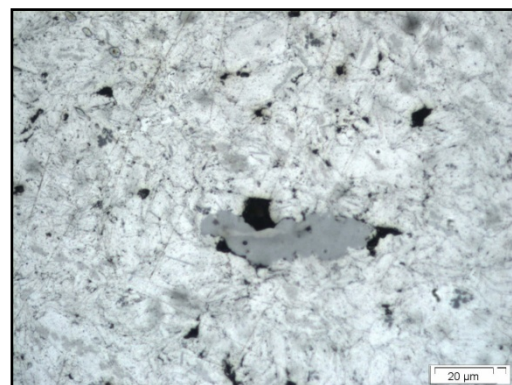
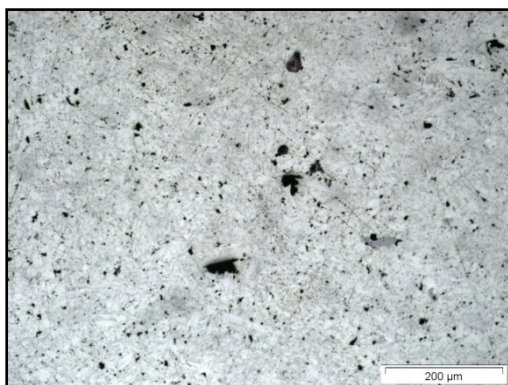


Figura 4.21. Detalle de la microestructura de la aleación Alumix 123MA + Sn  
(a) 20x, (b) 100x



La aparición de estaño podría estar asociada a que este no ha difundido en algunas zonas de la manera deseada, debido a la mayor facilidad que tiene la aleación base, Alumix 123 aleada mecánicamente, a oxidarse. La capa de óxido que se generaría, podría dificultar la difusión y disminuir la mojabilidad de la fase líquida. Este hecho, a su vez, podría explicar el aumento de la porosidad en estas zonas en concreto. Que el estaño aparezca como una gran partícula puede ser debido a la coalescencia por capilaridad de fase líquida de Sn en un mismo punto.

Por lo demás, se aprecian las zonas ricas en cobre de manera muy similar a la aleación base aleada mecánicamente, así como su distribución de forma homogénea.

En cuanto al análisis de la gráfica de calorimetría, conviene resaltar dos zonas; una de ellas, en el punto de fusión del estaño, que sucede de forma similar a la referida con el compuesto 123+Sn, producida por la transición de estado sólido a líquido; la otra zona, aproximadamente a 520°C, cercana a la temperatura utilizada en la sinterización (590°C), que se podría interpretar como pequeña reacción endotérmica, posiblemente por la aparición de una fase líquida, debida a la difusión y formación del compuesto intermetálico,  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .

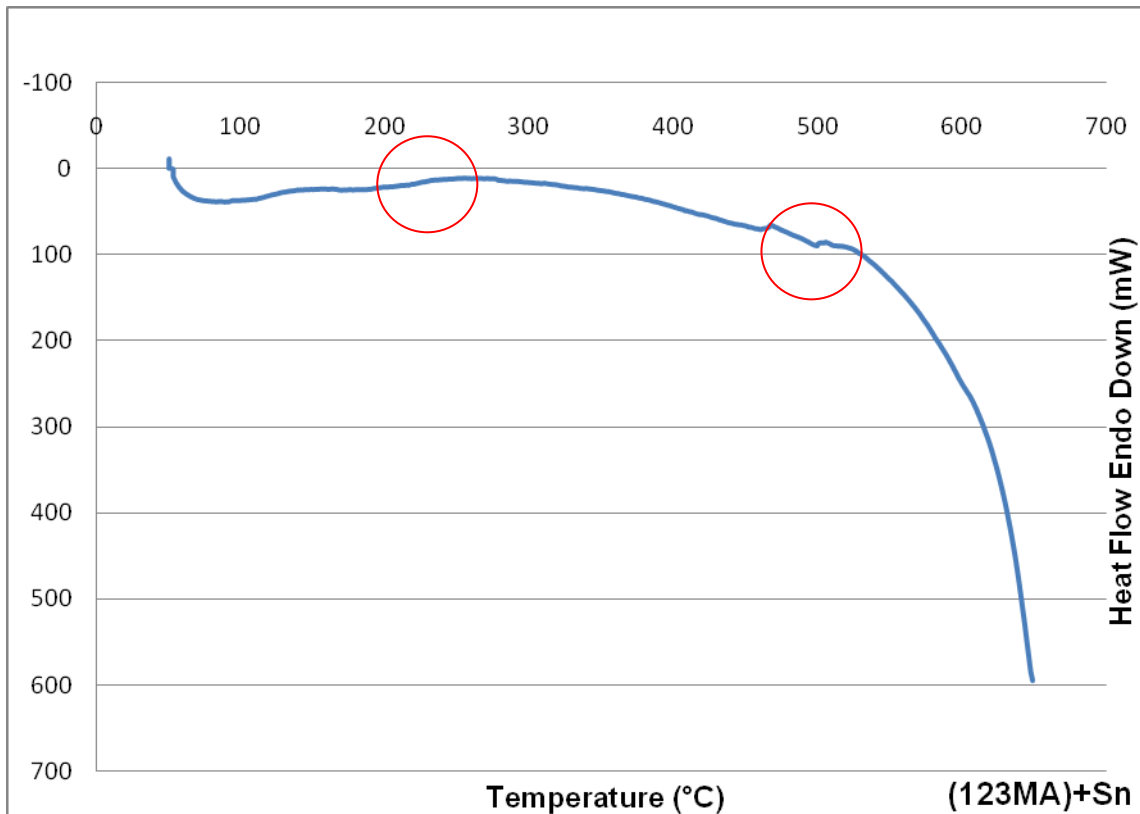


Figura 4.22. Calorimetría de la aleación 123 + Sn





A continuación se muestra el gráfico correspondiente a la termogravimetría de esta aleación, figura 4.23. Como se ha comentado anteriormente, presenta un comportamiento muy similar al seguido por los anteriores materiales aleados mecánicamente, los materiales aleados mecánicamente presentan una pérdida de masa alrededor del 5%, posiblemente por la eliminación de la taladrina empleada en el proceso de corte.

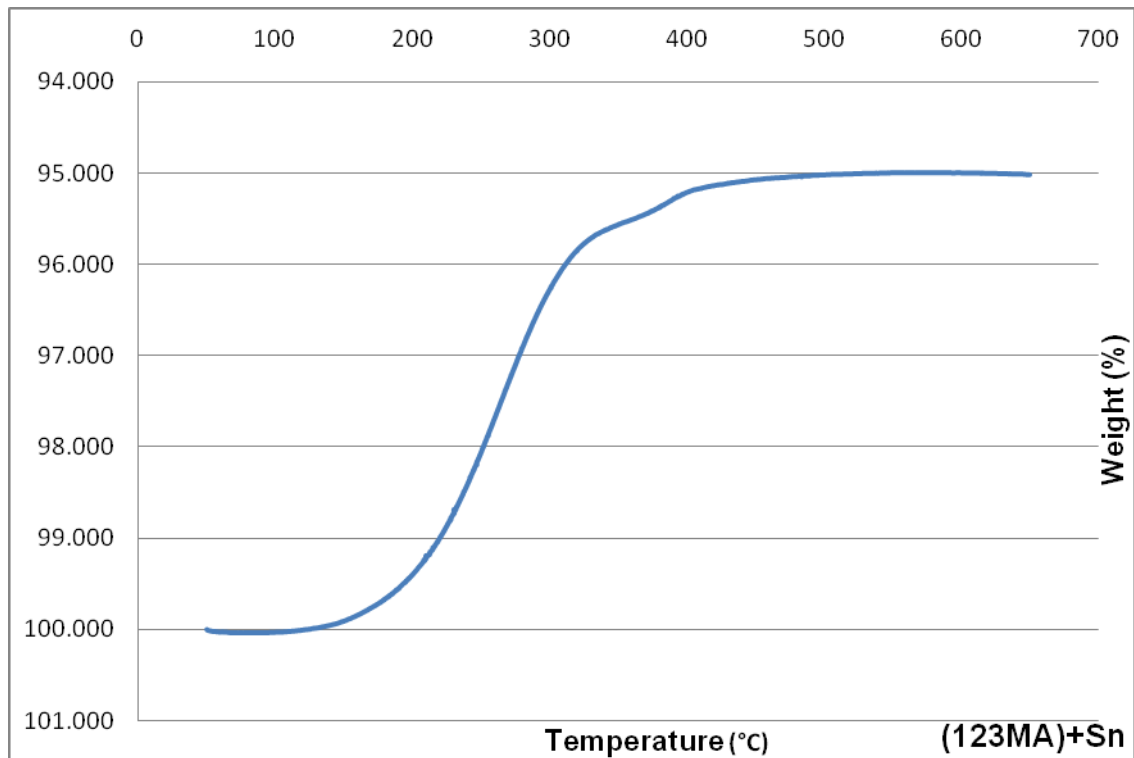


Figura 4.23. Termogravimetría de la aleación 123MA+Sn

#### 4.3.5. Alumix 123 + Sn aleado mecánicamente

A continuación se muestra el análisis microestructural de la aleación (123+Sn) MA, en la que se analiza la influencia de adicionar estaño antes de la molienda de alta energía.



Figura 4.24. Microestructura de la aleación (123+SN)MA (10x)

Las principales diferencias respecto a la aleación base Alumix 123 son, por un lado, la mejor distribución de las zonas ricas en cobre y en la notable disminución de la porosidad.

La distribución de las zonas ricas en cobre es bastante homogénea. Comparándola con la aleación 123MA+Sn no se aprecian grandes diferencias, lo único podría ser la mejor distribución de estas, ya que la porosidad presenta un aspecto semejante.

Conviene destacar como se aprecia que las aleaciones de Alumix 123 aleadas mecánicamente presentan mejores características microestructurales, en cuanto a homogeneidad y porosidad, que las muestras que no han sido sometidas a este procesado.



La gráfica de calorimetría de esta aleación se muestra a continuación, figura 4.25.

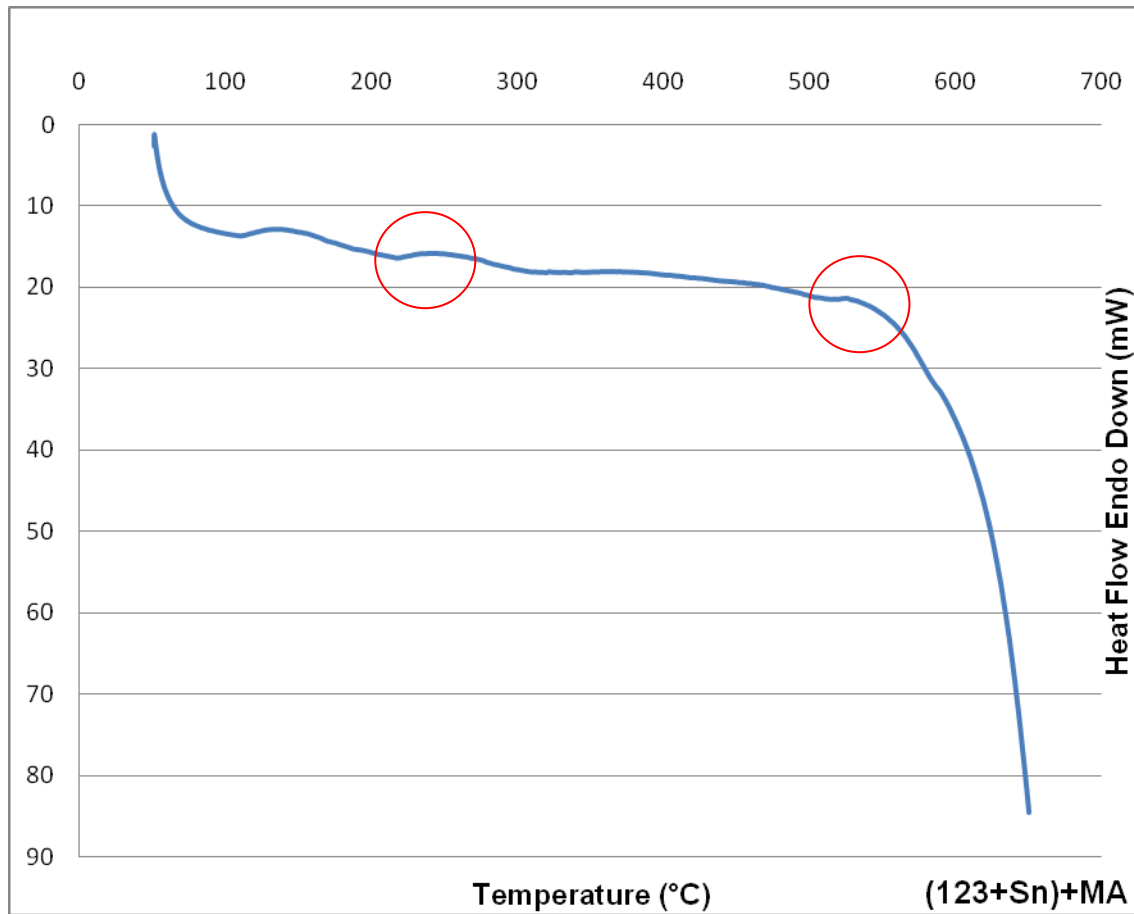


Figura 4.25. Calorimetría de la aleación (123 + Sn)MA

En esta gráfica, se observa, al igual que en las anteriores aleaciones que presentan estaño en su composición, como aparece una zona con pequeñas oscilaciones, aproximadamente a la temperatura de fusión del estaño; esta reacción podría ser consecuencia directa del cambio de fase. También se observa cómo hay una pequeña reacción cuando la temperatura se aproxima a la temperatura de sinterización (550°C). Esta reacción podría deberse a la aparición de fase líquida, como consecuencia de la difusión de los dos elementos (aluminio y cobre). Al igual que sucedía en la microestructura de la aleación 123MA+Sn, aparecen de forma puntual zonas en las que puede haber estaño, que no ha difundido, como se muestra en la figura 4.26. Este estaño, que no ha difundido correctamente, como se ha explicado anteriormente, podría ser consecuencia de la formación de una capa de óxido en la superficie del aluminio,



impidiendo de esta forma la difusión óptima. Además se encuentran de manera puntual, zonas en las que la porosidad es mayor que en el resto de la probeta.

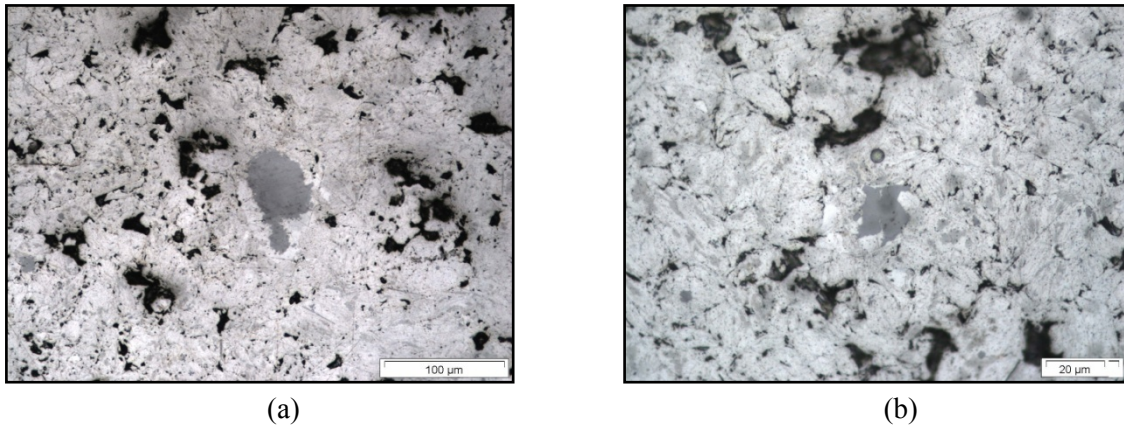


Figura 4.26. Detalle de la microestructura de la aleación Aluminix 123MA + Sn  
(a) 40x, (b) 100x

A continuación se muestra la gráfica de termogravimetría que se obtuvo, figura 4.27. En ella se observa una disminución de masa del 5%, similar a lo que sucedía con los materiales con porosidad análoga.

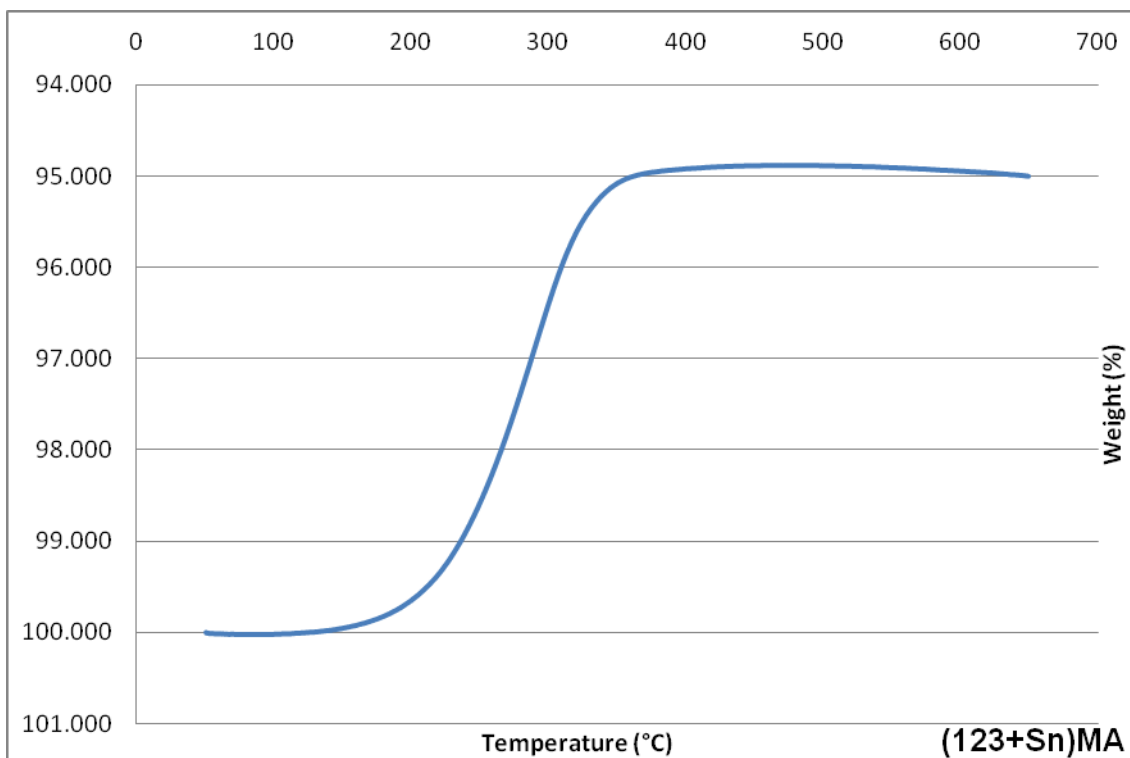


Figura 4.27. Termogravimetría de la aleación (123+Sn)MA

#### 4.3.6. Alumix 123 + TiCN

En este apartado se muestra la influencia que tiene añadir un 5% de TiCN como refuerzo a la aleación base, Alumix 123 para obtener un material compuesto de matriz metálica.

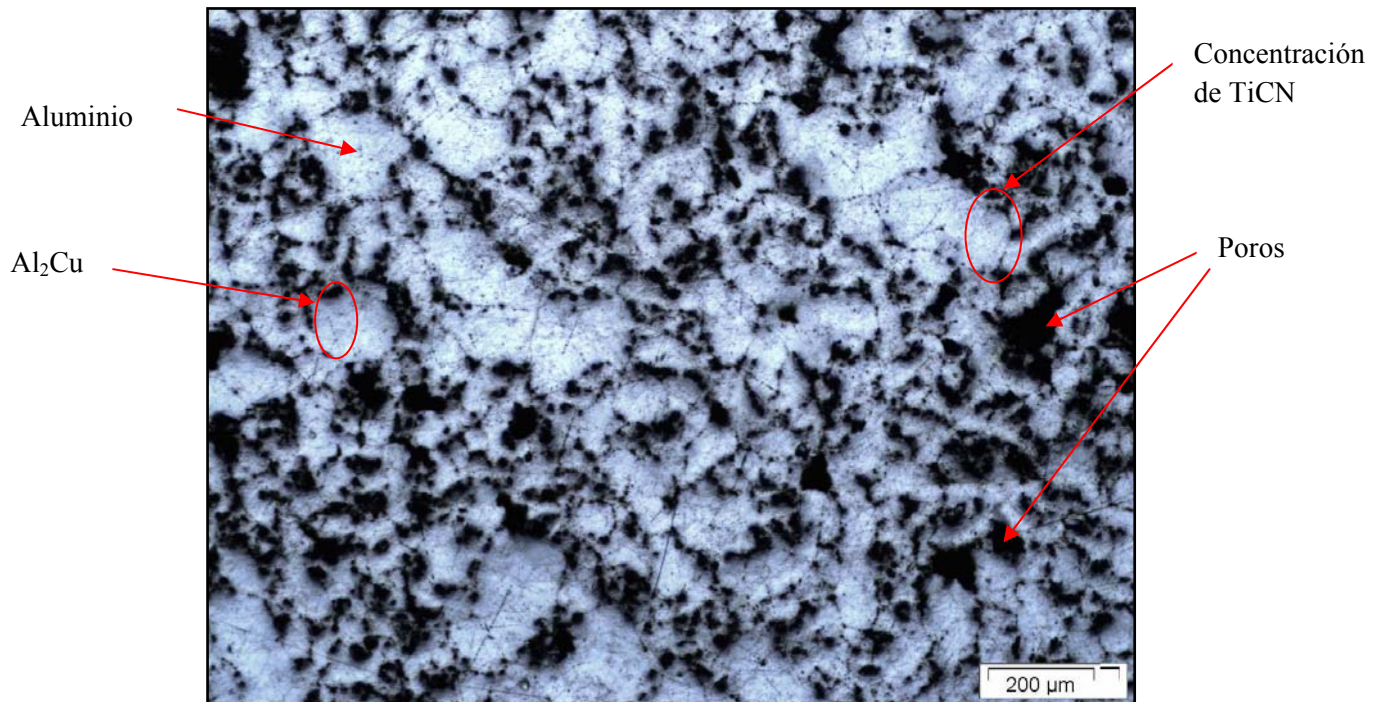


Figura 4.28. Microestructura del MMC Alumix 123+TiCN (10x)

La microestructura de los materiales compuestos mezclados convencionalmente no presenta diferencias muy significativas con respecto a la microestructura de la aleación base.

En la imagen, figura 4.28, se puede apreciar que la porosidad es alta, pero si se compara con la aleación base se aprecia que es bastante parecida. La distribución de las zonas ricas en cobre también tiene muchas similitudes respecto a la obtenida en la aleación base. Se observa en la figura como el aluminio presenta un tono más claro, el aluminuro de cobre es más grisáceo y en relación a la presencia del refuerzo cerámico, este se aprecia, como puntos de menor tamaño, ya que el tamaño de las partículas es muy reducido (1-15μm).





En la siguiente gráfica de calorimetría, figura 4.29, se puede observar que es muy parecida a la obtenida en la aleación base, Alumix 123, salvo la reacción que se producía en la temperatura del eutéctico ( $547^{\circ}\text{C}$ ), que en este material no aparece.

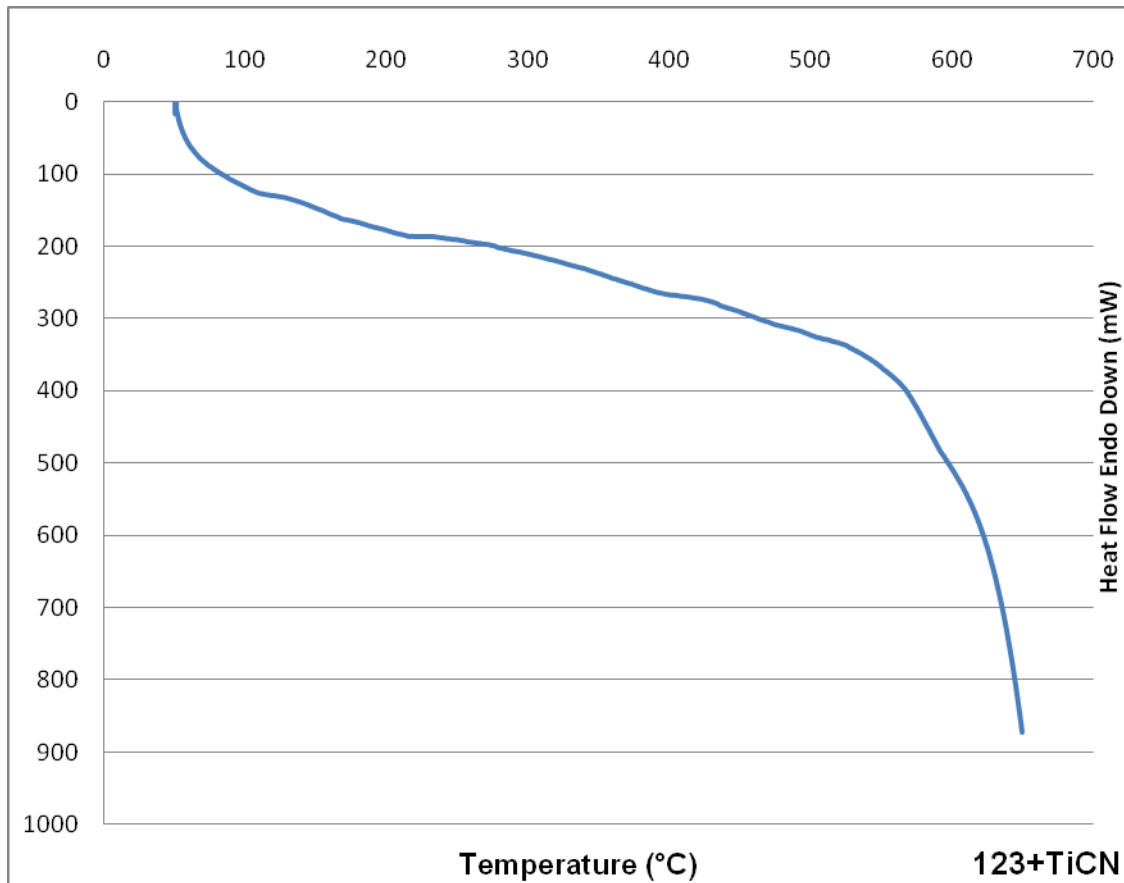
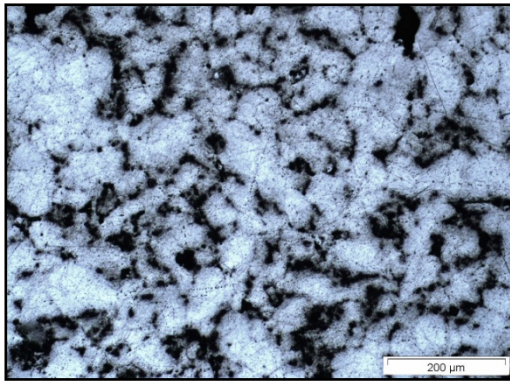
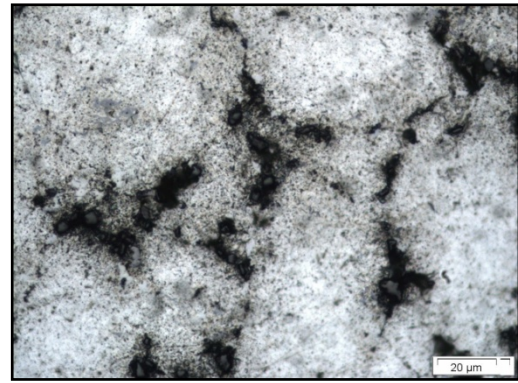


Figura 4.29. Calorimetría del MMC Alumix 123 + TiCN

La concentración de partículas de cerámicos se puede encontrar en poros y entre partículas, como se aprecia en la figura 4.30. La presencia de este refuerzo entre las partículas podría haber dificultado la unión entre las partículas durante el sinterizado, dando lugar a la presencia de poros.



(a)



(b)

Figura 4.30. Detalle de la microestructura del MMC Alumix 123 + TiCN  
(a) 40x, (b) 100x

A continuación se muestra la gráfica termogravimétrica en la figura 4.31.

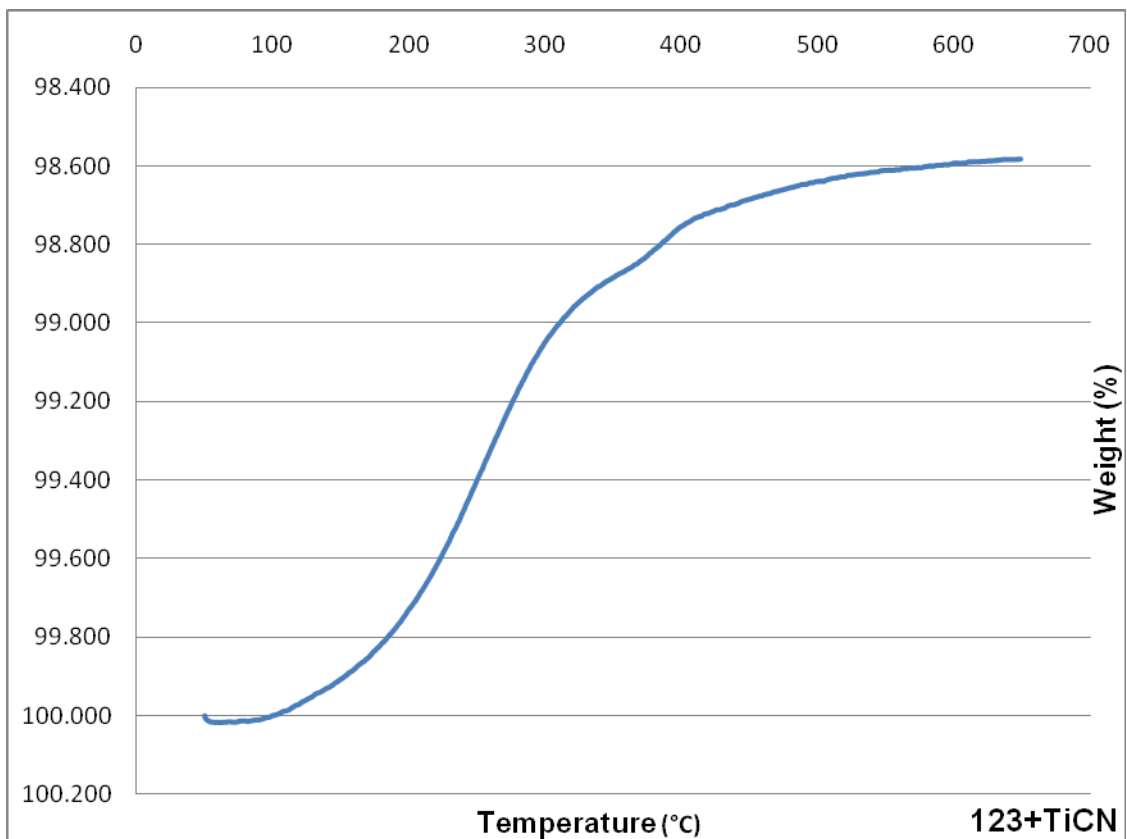


Figura 4.31. Termogravimetría del MMC Alumix 123 + TiCN

La termogravimetría está dentro de la línea de resultados que se ha obtenido, solo existe una variación de masa del 1.6%, posiblemente debido a la taladrina que se usó durante el corte, pero se empieza a ver una relación entre porosidad y variación de masa.

### 4.3.7. Alumix 123 aleado mecánicamente + TiCN

A continuación se muestra el análisis térmico y microestructural del material compuesto de matriz metálica, (123MA) + TiCN, donde la matriz de este material ha sido aleada mecánicamente y después se le añadió el refuerzo cerámico. En la siguiente imagen, figura 4.32, se observa la microestructura del material compuesto.

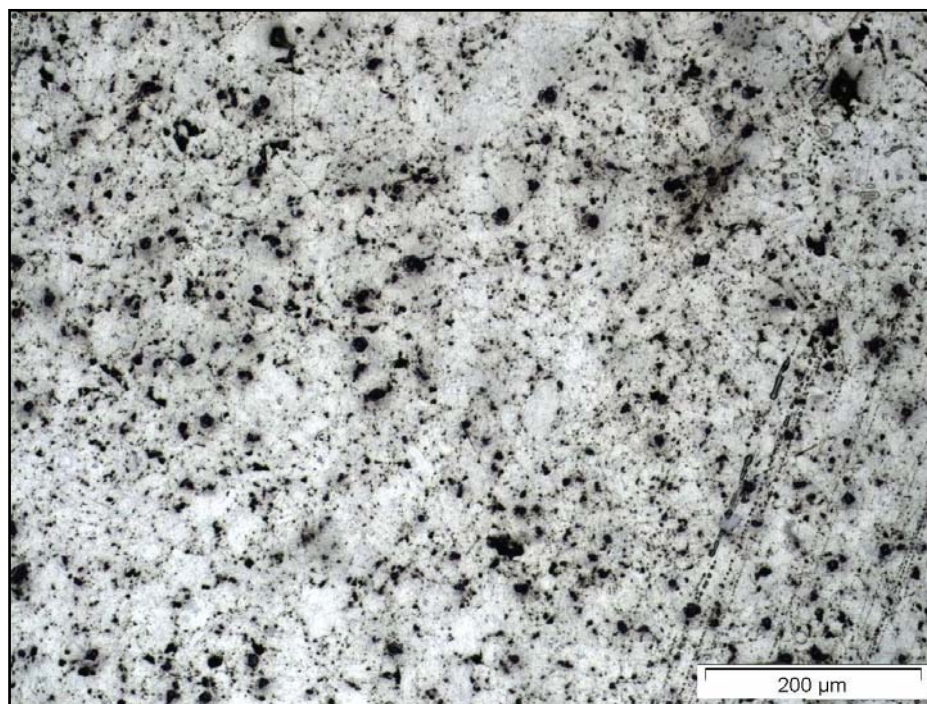


Figura 4.32. Microestructura del MMC (123MA) + TiCN (10x)

Analizando las diferencias con la aleación base, Alumix 123 aleada mecánicamente, se observa mayor porosidad, pero una distribución de las zonas ricas en cobre parecida.

Comparando este material con el MMC, Alumix 123 + TiCN, se puede apreciar una disminución en la porosidad, tanto en cantidad, como en tamaño; este resultado podría estar directamente relacionado con el proceso de aleado mecánico, de manera que, como sucedía sin TiCN, ahora en el material compuesto se reduce la porosidad.

Estudiando la gráfica de calorimetría, figura 4.33, se observa que los resultados son muy similares a los obtenidos en el 123MA y 123 + TiCN.



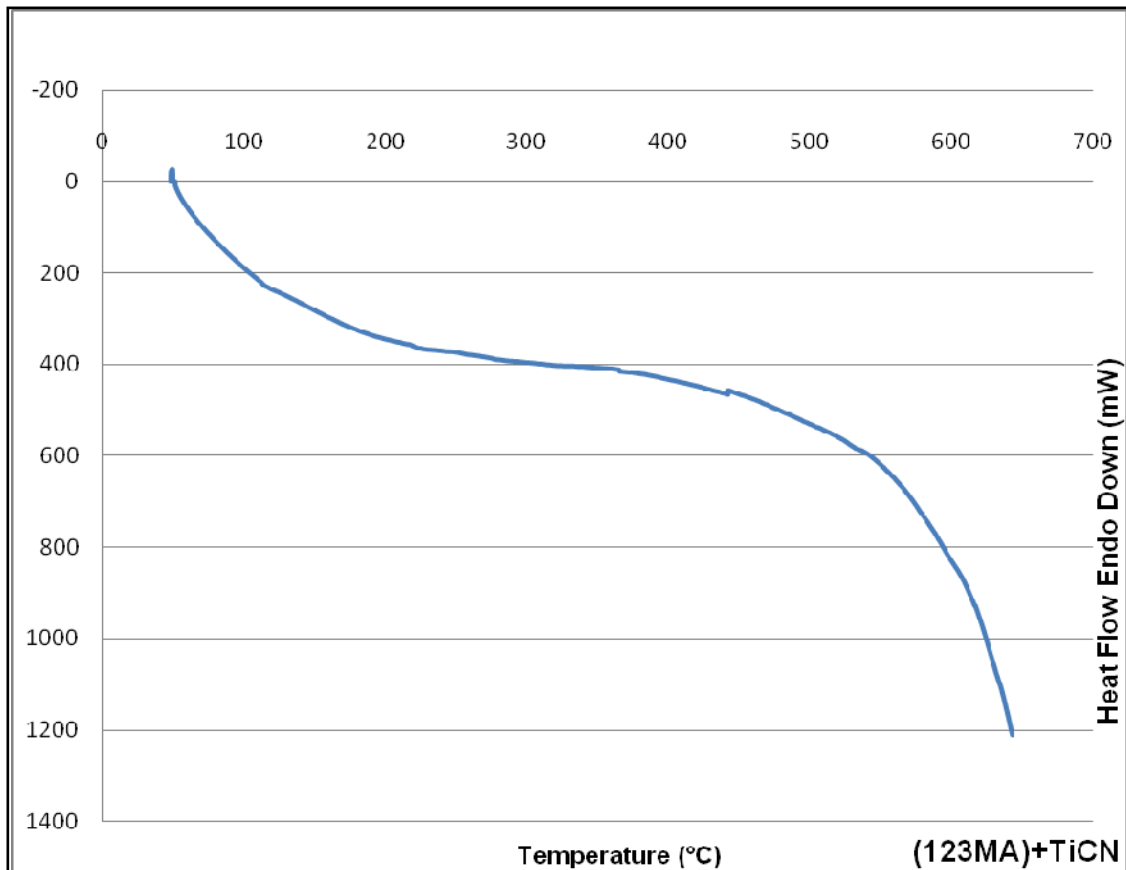
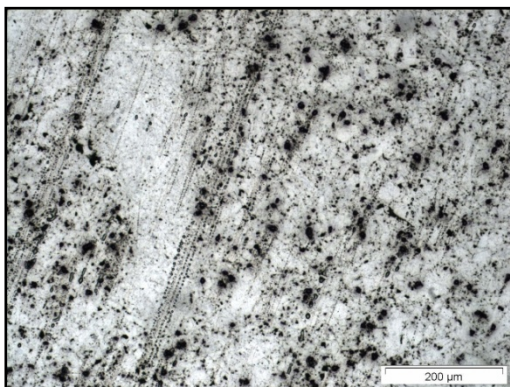
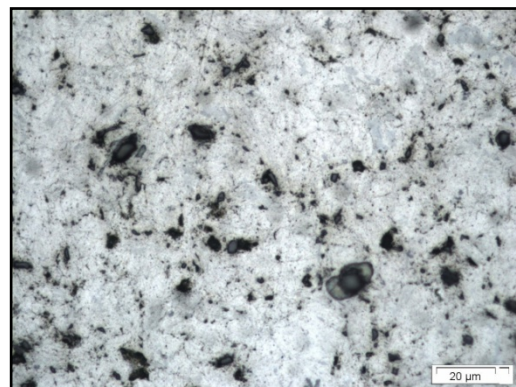


Figura 4.33. Calorimetría del MMC 123 MA + TiCN

A continuación se muestra microestructuras aumentadas en las que se aprecia como las zonas ricas en cobre están distribuidas de manera homogénea, figura 4.34.



(a)



(b)

Figura 4.34. Detalle de la microestructura del MMC Alumix 123MA + TiCN  
(a) 40x, (b) 100x

En particular, las zonas ricas en cobre, se aprecia con mayor claridad en la figura 4.34 (b)



A continuación se muestra la grafica termogravimétrica, figura 4.35.

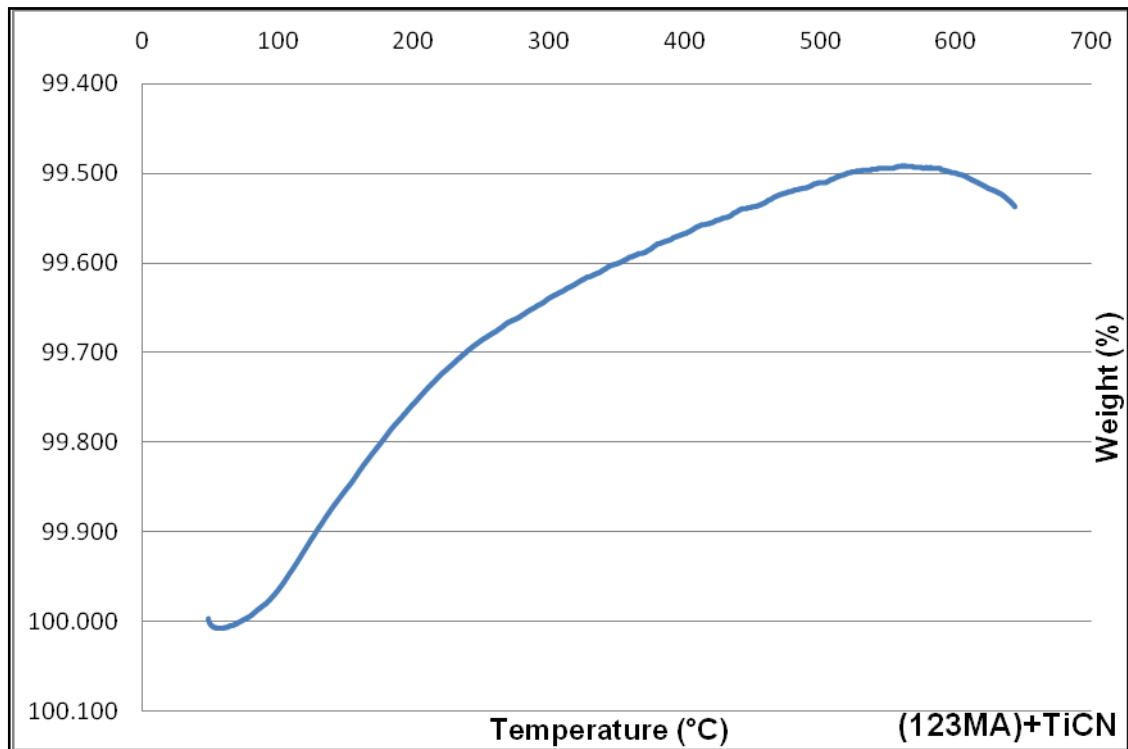


Figura 4.35. Termogravimetría del MMC Alumix 123MA + TiCN

En línea con los resultados anteriores, salvo excepciones, se refleja muy pocas pérdidas de masa, tan sólo del 0.5%.

#### 4.3.8. Alumix 123 + Sn + TiCN

En este apartado se presenta el estudio térmico y microestructural de la aleación base con trazas de estaño (0.15%) y refuerzo cerámico TiCN (5%).

La Microestructura se muestra en la siguiente imagen, figura 4.36.

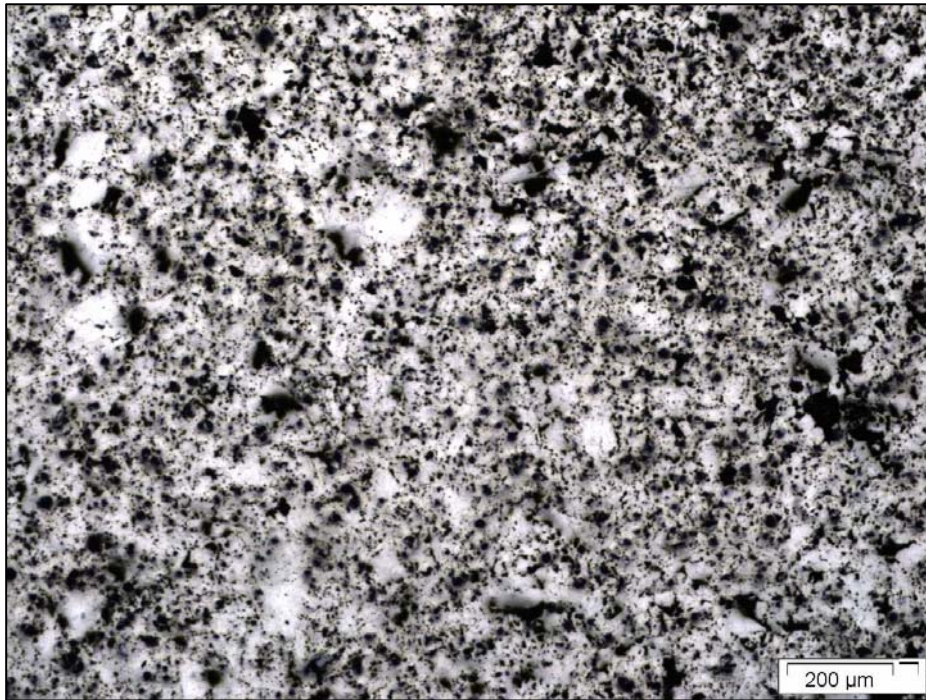


Figura 4.36. Microestructura del MMC 123 + Sn + TiCN (10x)

La incorporación del estaño a la composición de la aleación vuelve a dar lugar a una microestructura con una apariencia mucho más compacta, con una porosidad disminuida y con mejor distribución de las zonas ricas en cobre, si se compara con la aleación base, figura 4.8.

Sobre todo se puede observar la disminución del tamaño del poro respecto al MMC 123+TiCN; por el contrario, comparándola con 123MA+TiCN, figura 4.32, se aprecia que el tamaño de los poros es similar, pero sin embargo la cantidad es mayor en el MMC sujeto a análisis en este apartado.

En cuanto a la distribución de las zonas ricas en cobre se podría decir que es bastante parecida en todos los MMCs con presencia de TiCN, es decir: 123+TiCN, 123MA+TiCN y 123+Sn+TiCN.

A continuación se muestra la gráfica de calorimetría obtenida, figura 4.37.

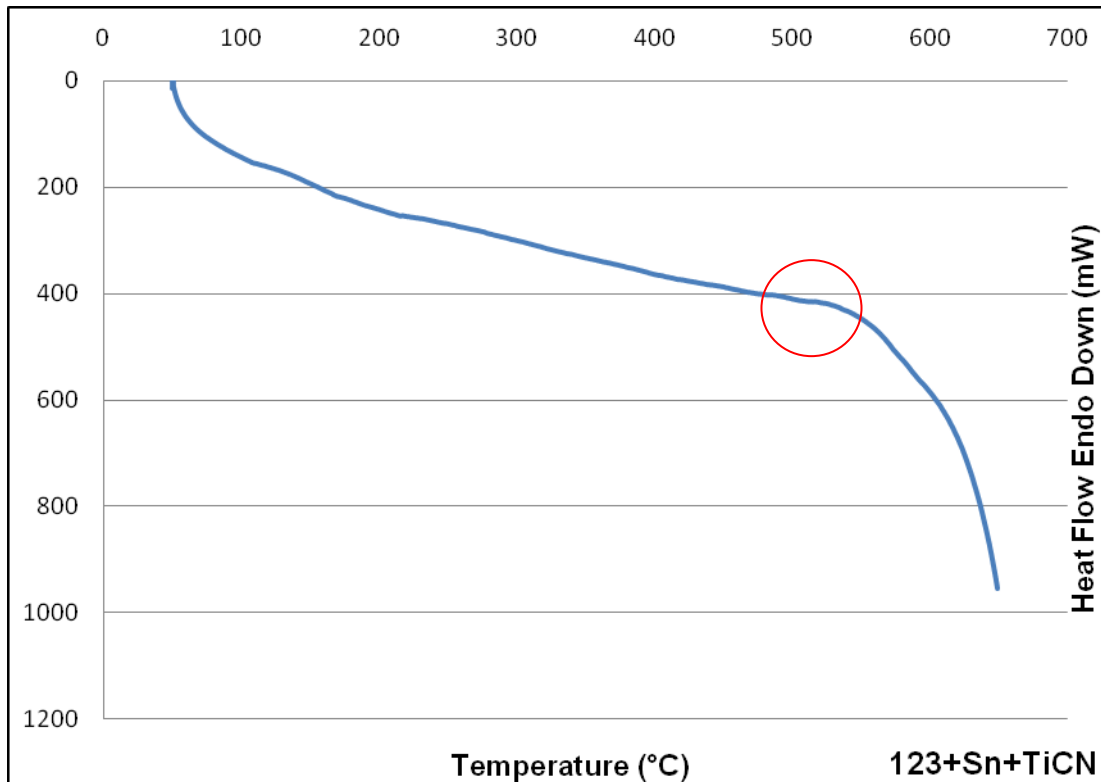
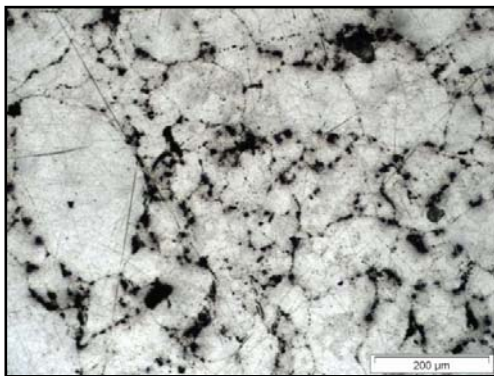
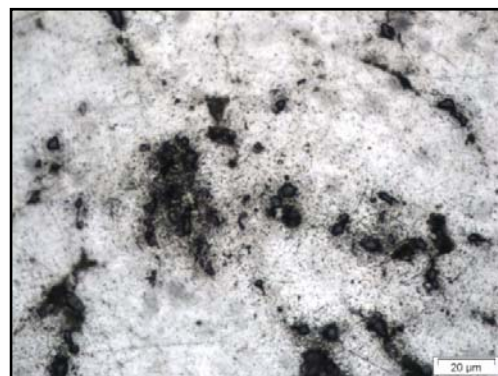


Figura 4.37. Calorimetría del MMC 123 + Sn + TiCN

Como en las gráficas de calorimetría anteriores, no se aprecian diferencias sustanciales; sólo son de reseñar las similitudes con los materiales a los que se les adiciona estaño, atribuibles a que en el rango de temperatura de fusión de este elemento, aparece una muy pequeña reacción que podría ser atribuida al cambio de fase que éste experimenta. También se puede observar una reacción a la temperatura del eutéctico, que podría ser debida a la aparición de una fase líquida de  $\text{Al}_2\text{Cu}$ .



(a)



(b)

Figura 4.38. Detalle de la microestructura del MMC Alumix 123 + TiCN  
(a) 20x, (b) 100x



En cuanto a la observación de las muestras a 20 y 100 aumentos respectivamente que aparecen en la figura 4.38, se distingue con mayor claridad, tanto la distribución de las zonas ricas en cobre, como la menor porosidad comentada con anterioridad.

También, como en los materiales anteriores con TiCN, se observa en la figura 4.38 (b) como las concentraciones de TiCN se sitúan alrededor de los poros y partículas de la aleación inicial.

Por último, se muestra la gráfica termogravimétrica obtenida, figura 4.39.

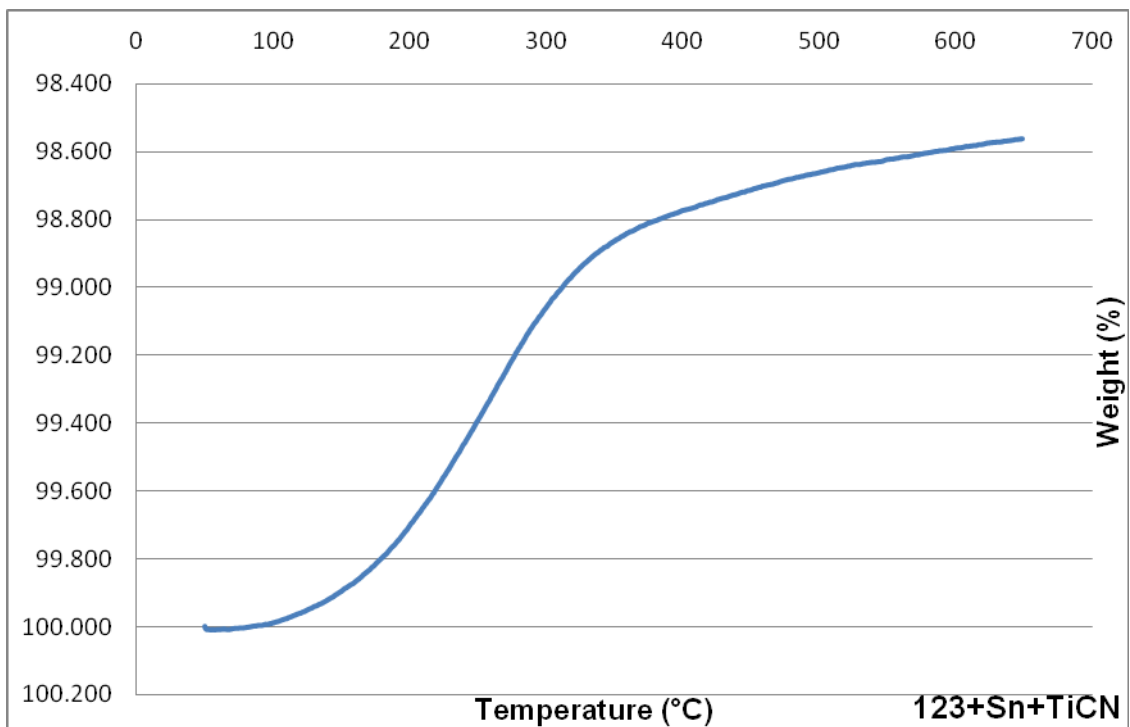


Figura 4.39. Termogravimetría del MMC Alumix 123 + Sn + TiCN

En línea con los resultados anteriores, se distingue una pérdida de masa, tan sólo del 1.4%, que igualmente pudiera ser atribuible a la pérdida de la taladrina absorbida en la preparación de la muestra. Se puede observar la relación que se había indicado, por la cual materiales con mayor porosidad acumulaban menos taladrina al poder eliminarla en el proceso de limpieza.



#### 4.3.9. Alumix 123 aleado mecánicamente + SN + TiCN

En este apartado se muestra el estudio térmico y microestructural de la aleación base aleada mecánicamente con trazas de estaño (0.15%) y refuerzo cerámico TiCN (5%).

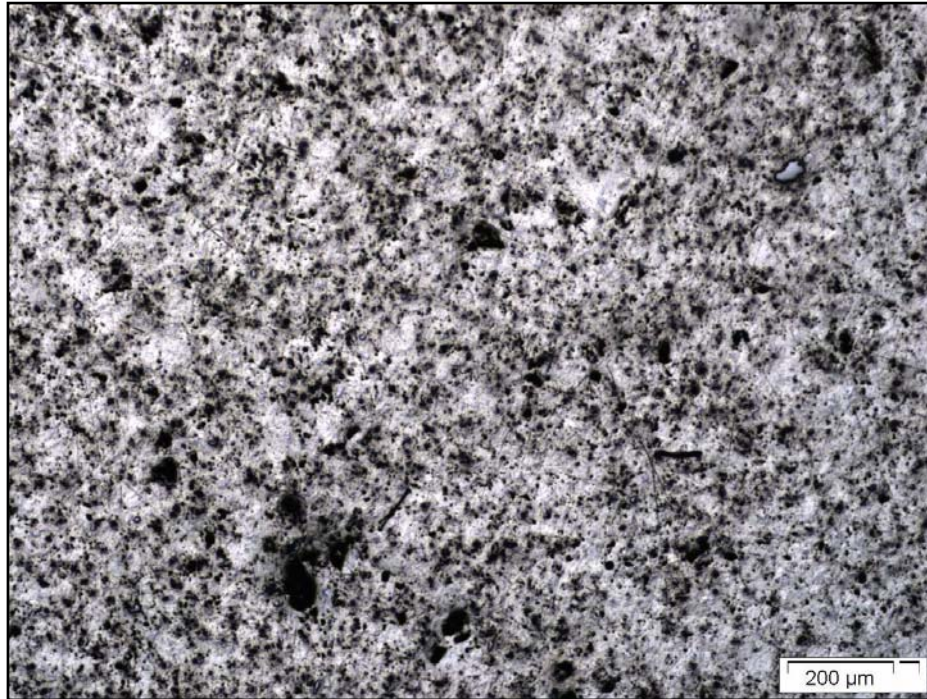


Figura 4.40. Microestructura del MMC 123MA + Sn + TiCN (10x)

En la microestructura se observa una porosidad bastante parecida al compuesto 123MA+TiCN; por el contrario, los poros parecen ser más pequeños comparándolos con la muestra anterior de 123+Sn+TiCN, lo que demuestra la influencia del aleado mecánico.

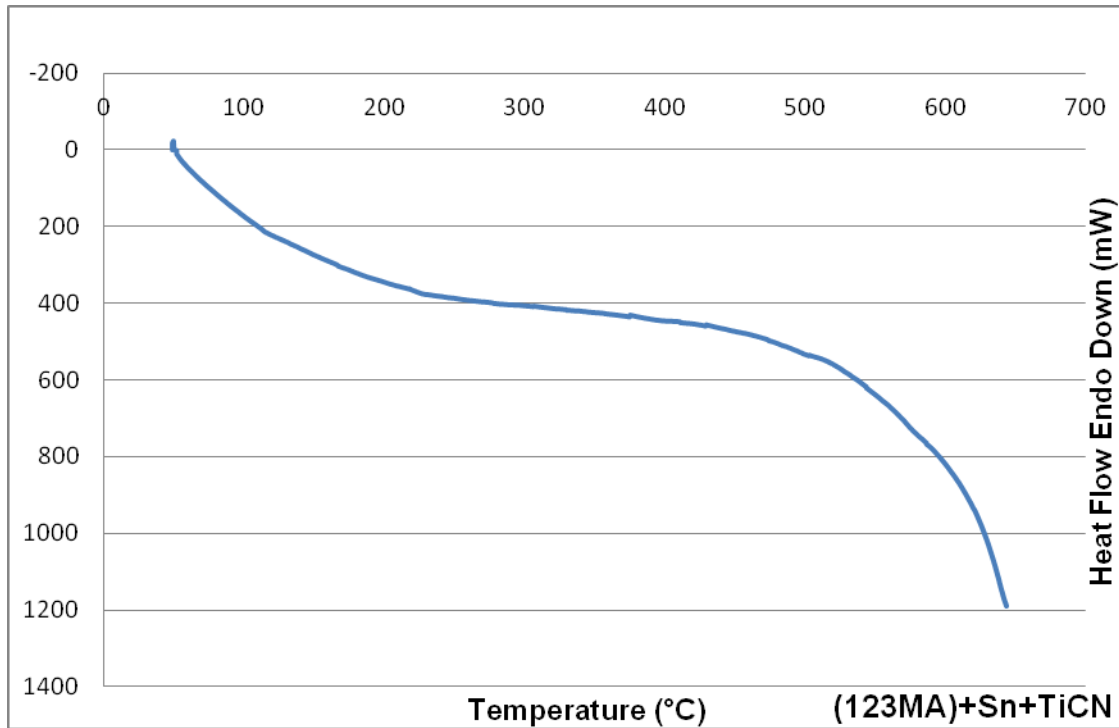
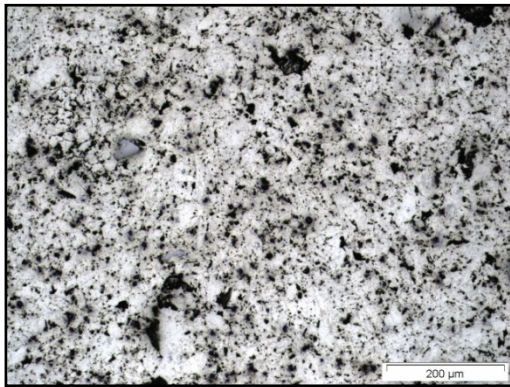
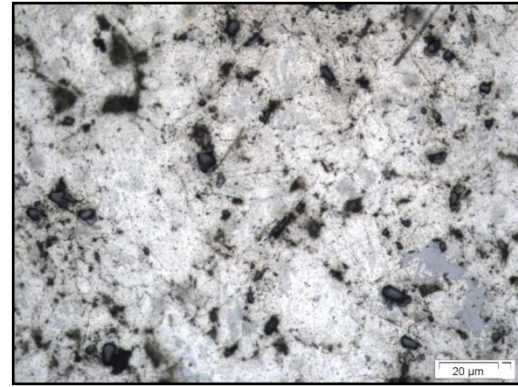


Figura 4.41. Calorimetría del MMC 123MA + Sn + TiCN

En la calorimetría que se muestra en la figura 4.41 se puede observar que no hay grandes cambios con respecto a las anteriores. De hecho en esta no se observa ninguna reacción ni del estaño, ni del aluminio-cobre, lo que podría ser debido a que durante la sinterización los elementos de aleación han difundido mejor, provocando que ahora ya no se produzcan estas reacciones. Se muestra a continuación las micrografías en detalle, figura 4.42.



(a)



(b)

Figura 4.42. Detalle de la microestructura del MMC Alumix 123MA + Sn + TiCN  
(a) 20x, (b) 100x

En estas imágenes del MMC se aprecia que las partículas refuerzo de TiCN están mejor distribuidas, lo que podría ser debido a que en el procesado de la muestra



mediante aleado mecánico, las partículas creadas son más pequeñas y, dado que el TiCN se concentra alrededor de éstas primeras, el resultado final es de mayor homogeneidad.

Además se observa, como sucedía en anteriores muestras en las que se había adicionado estaño, que de manera puntual, aparece lo que podría ser pequeños restos de este elemento que no se ha difundido completamente, aunque en este caso, como se ve en la figura 4.42 (a), estas partículas son de un tamaño mucho menor que en las anteriores.

En la figura 4.42 (b) se puede observar igualmente, las zonas ricas en cobre, siendo éstas de un tamaño algo mayor; también se observa, como se ha comentado anteriormente, que tanto la porosidad y el tamaño de poro disminuyen.

Se muestra a continuación la gráfica termogravimétrica, figura 4.43

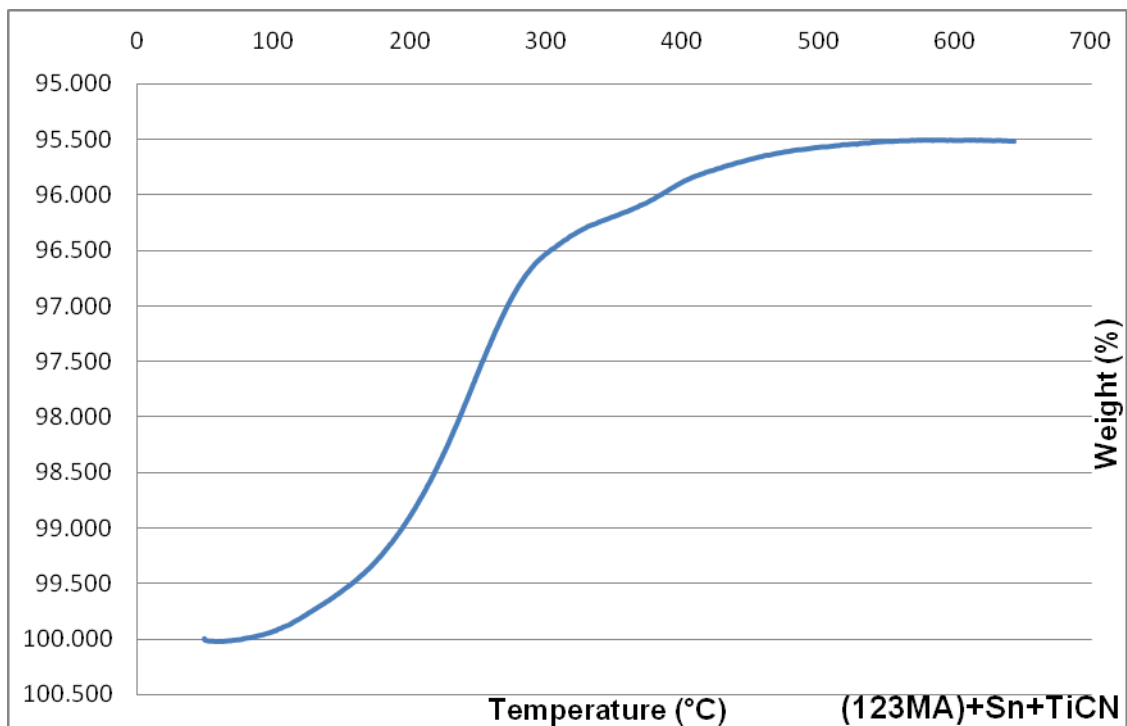


Figura 4.43. Termogravimetría del MMC Alumix 123MA + Sn + TiCN

Al igual que en casos anteriores, la termogravimetría muestra una pérdida de masa de alrededor del 4.5%, que podría ser debida a la introducción de la taladrina en los poros durante el proceso de corte.



#### 4.3.10. Alumix 123 + Sn aleados mecánicamente + TiCN

En este apartado se presenta el análisis, tanto térmico como microestructural, del MMC, Alumix 123 con estaño (0.15%) aleados ambos mecánicamente y mezclado posteriormente con TiCN (5%).

Se observa en la microestructura, que este material es muy parecido al estudiado anteriormente, 123MA+Sn+TiCN. Se puede ver que las concentraciones de TiCN están distribuidas de forma bastante homogénea. En cuanto a la porosidad, tampoco hay grandes diferencias, lo único a reseñar sería una pequeña mejoría en la distribución de las zonas ricas en cobre.

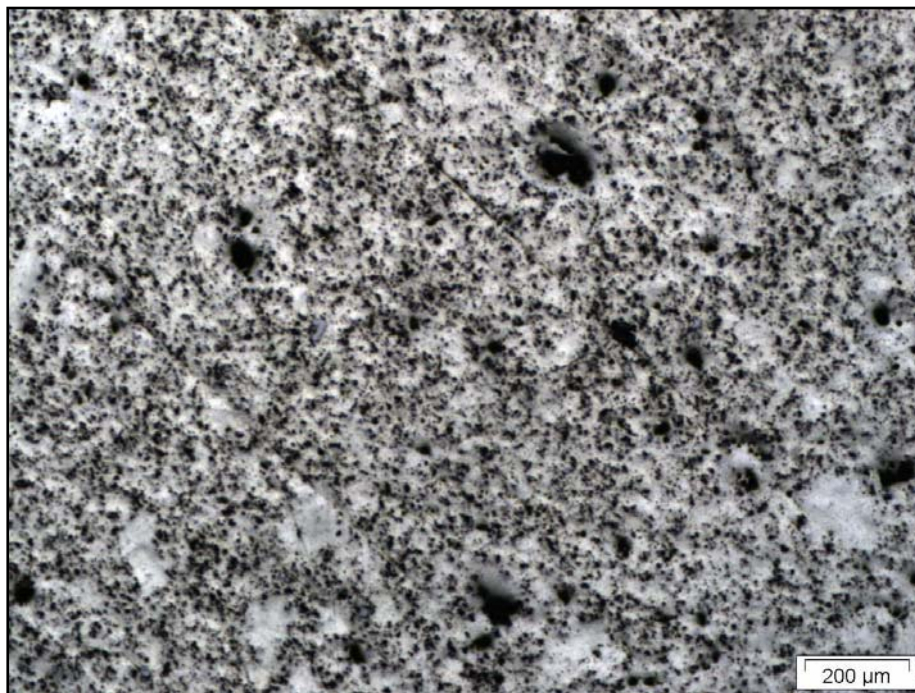


Figura 4.44. Microestructura del MMC (123+Sn) MA + TiCN (10x)

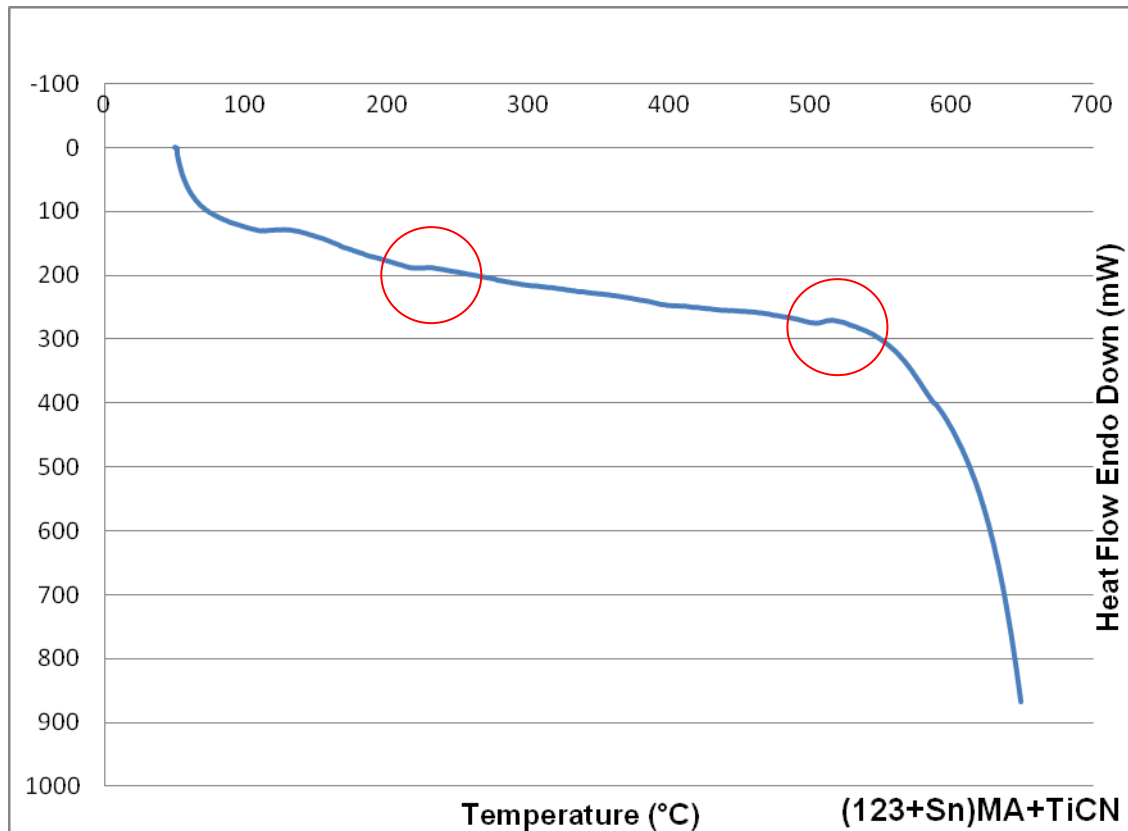
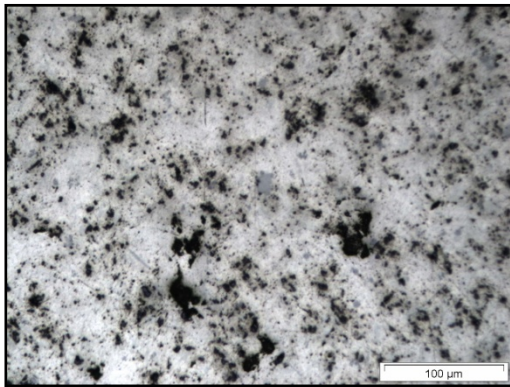


Figura 4.45. Calorimetría del MMC (123+Sn) MA+ TiCN

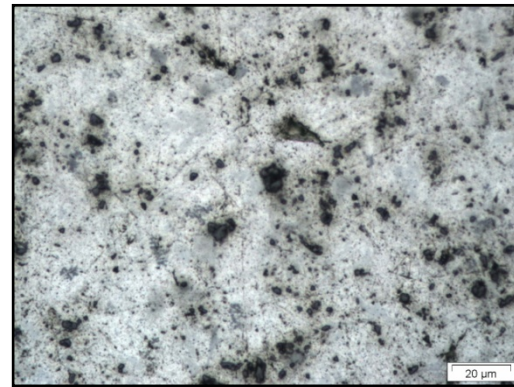
Los resultados obtenidos de la grafica de calorimetría, figura 4.45, muestran una reacción a la temperatura de fusión del estaño, hecho que ha sido bastante común en los materiales con este elemento. También se observa una reacción, aproximadamente a la temperatura del eutéctico que podría ser, como se ha explicado anteriormente, debida a la aparición de una fase líquida como consecuencia de la difusión del aluminio-cobre, y que daría lugar al compuesto intermetálico  $Al_2Cu$ .



A continuación se muestran microestructuras a mayores aumentos, figura 4.45.



(a)



(b)

Figura 4.46. Detalle de la microestructura del MMC Alumix (123+Sn) MA + TiCN (a) 40x, (b) 100x

Se puede observar en la microestructura, la buena distribución de las zonas ricas en cobre, figura 4.46 (b); además, se puede apreciar que la porosidad es bastante similar al MMC estudiado en el apartado anterior, figura 4.46 (a)

En esta muestra no se han encontrado aglomeraciones de estaño, hecho puntual sucedido en otras aleaciones y MMCs.

En general se podría decir que microestructuralmente y térmicamente, la adición de estaño antes o después del proceso de molienda de alta energía, no origina grandes diferencias.

Por último, se realiza el análisis de resultados de la gráfica termogravimétrica, figura 4.47.

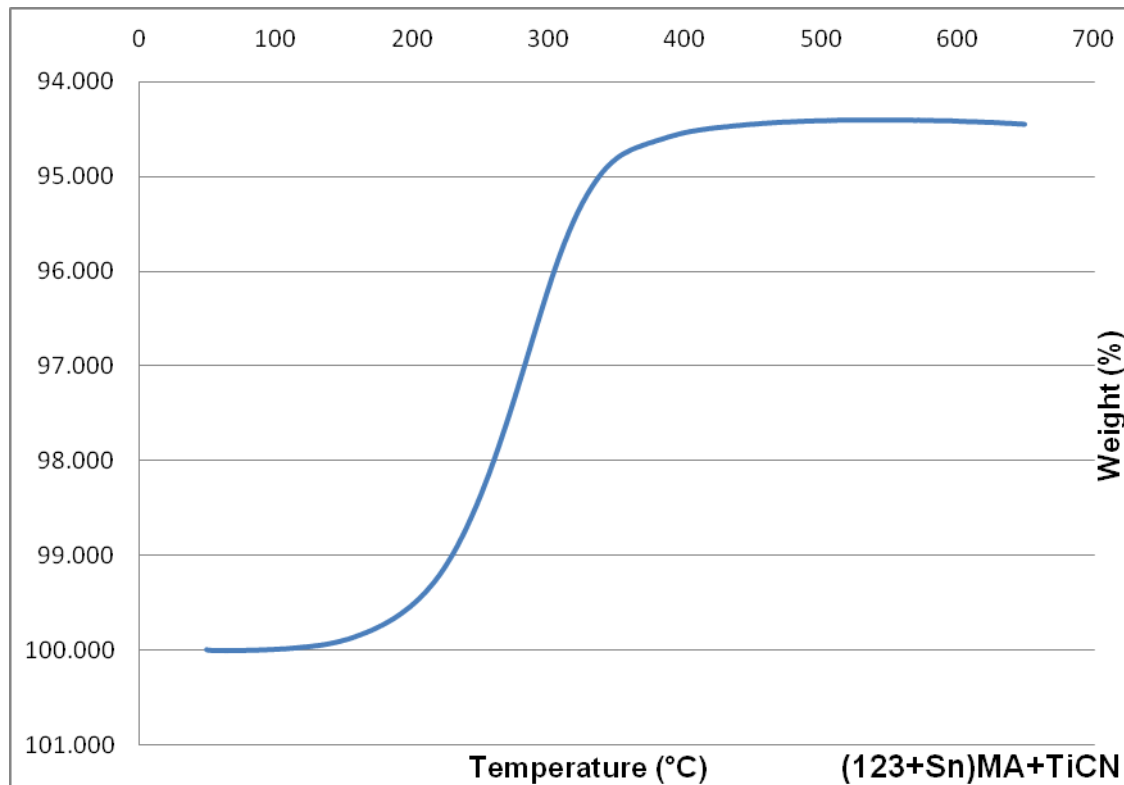


Figura 4.47. Termogravimetría del MMC (123+ Sn) MA+TiCN

En el gráfico aparece una pérdida de masa aproximada del 5%, que podría ser debida a taladrina residual que se ha introducido en los poros, como ha sucedido en anteriores muestras.

#### 4.4.-Comparativa de los resultados de las calorimetrías

En este apartado se muestra un análisis comparativo de los diferentes diagramas termográficos obtenidos en este proyecto fin de carrera en función de su composición y en función de su método de obtención, mezclado y/o aleación mecánica.

En la figura 4.48 se ha procedido a agrupar la serie de materiales estudiados cuyo proceso de obtención ha sido por mezcla. El comportamiento térmico observado es muy similar en todas las aleaciones/materiales compuestos estudiados, como se muestra en la figura.

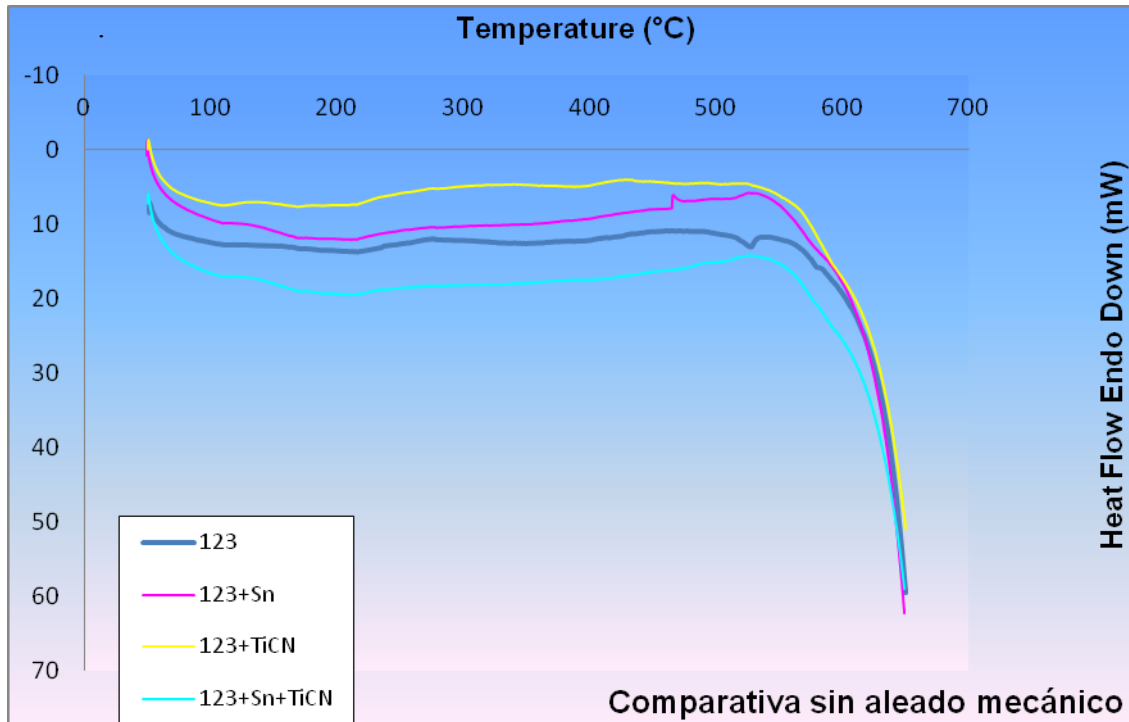


Figura 4.48. Comparativa de las calorimetrías de las aleaciones/materiales compuestos sin aleado mecánico

Se puede observar como en los materiales con estaño, 123+Sn y 123+Sn+TiCN, el comportamiento es muy similar tanto en la zona de fusión del estaño, 232° C, como en la zona de la temperatura del eutéctico, 547° C. Además, se puede decir que el comportamiento térmico del MMC, 123+TiCN, es también muy parecido. La única diferencia podría estar en la aleación base, Alumix 123, en la que se puede ver una reacción a la temperatura del eutéctico debido, posiblemente, a la fusión o disolución procedente de los precipitados  $\text{Al}_2\text{Cu}$ . Finalmente, el proceso de fusión se produce en todos ellos a partir de los 620 ° C.

A continuación se muestra el grafico comparativo de las aleaciones/materiales compuestos que han sido aleados mecánicamente, figura 4.49.

Se puede observar igualmente como el comportamiento térmico es muy similar entre ellos. Las aleaciones/ materiales compuestos no presentan apenas reacciones, con lo cual, a la vista de los resultados obtenidos, se puede afirmar que durante la sinterización, los elementos de aleación han difundido correctamente, lo que explicaría la ausencia de reacciones en las muestras, ya que están sinterizadas.

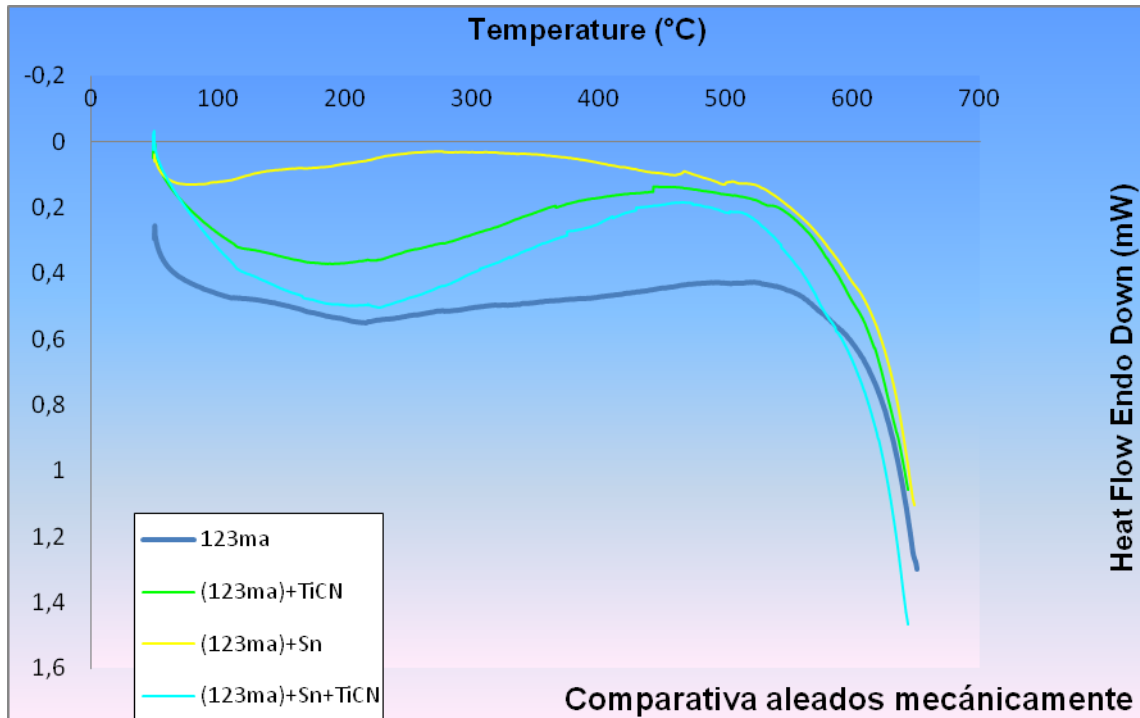


Figura 4.49. Comparativa de las calorimetrías de las aleaciones/materiales compuestos con aleado mecánico

## 4.5.-Caracterización de la dureza

Los resultados de dureza obtenidos para todas las aleaciones/materiales compuestos son los que aparecen en la figura 4.50:

Los resultados de dureza muestran como el valor mínimo recae sobre la aleación base, Alumix 123, mientras que el valor máximo de dureza se obtiene cuando la aleación base ha sido aleado mecánicamente y posteriormente se le han añadido trazas de estaño y refuerzo de TiCN. Los resultados son lógicos al compararlos con el análisis microestructural, ya que se puede apreciar, en general, una relación inversa entre la porosidad y la dureza, a mayor porosidad menor dureza, para la aleación base Alumix 123, mientras que, a menor porosidad, mayor dureza, en el caso de los materiales obtenidos a partir del Alumix 123 MA.

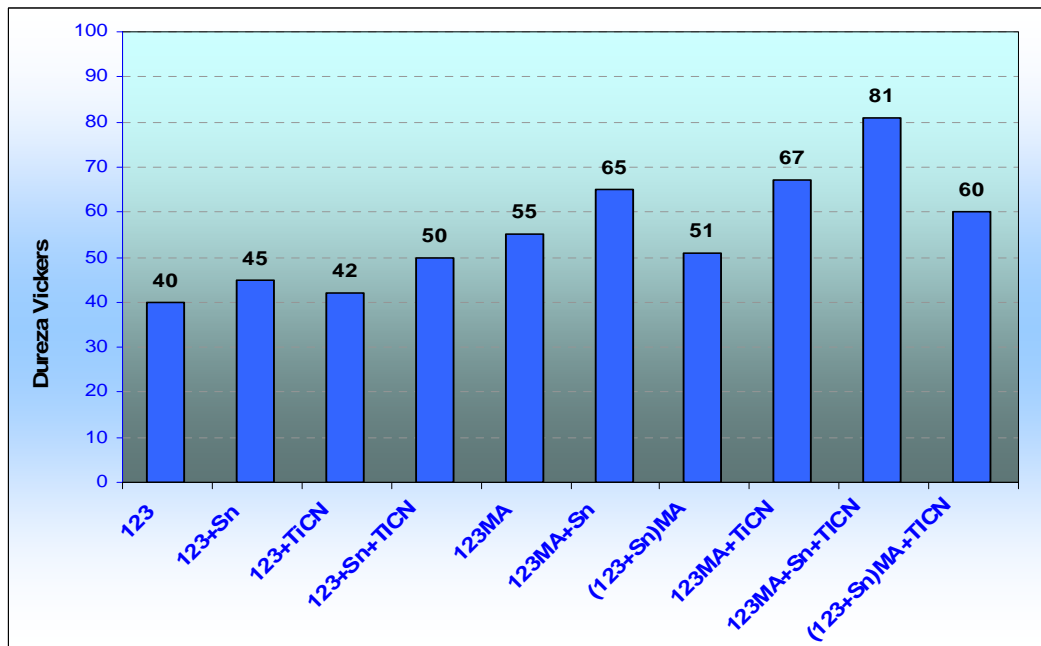


Figura 4.50. Resultados de dureza Vickers para las aleaciones/materiales compuestos

Por otra parte, si se representan formando series en función de sus diferentes composiciones, las aleaciones mezcladas y las aleadas mecánicamente, según muestra el gráfico de la figura 4.51.

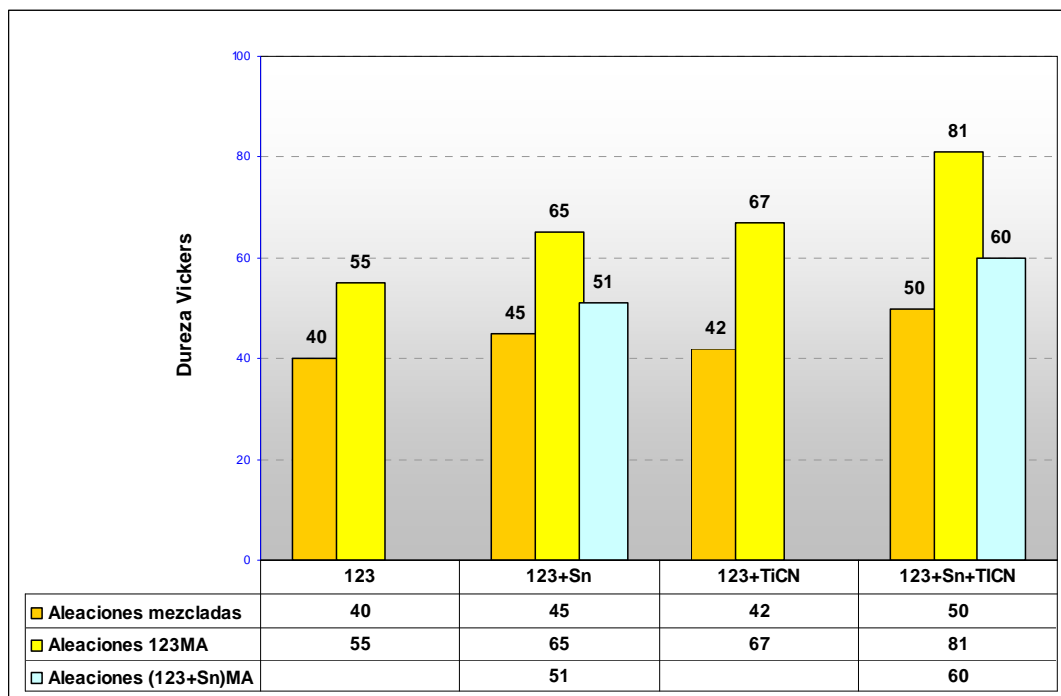


Figura 4.51. Comparativa de resultados de dureza Vickers para las aleaciones/materiales compuestos



Del análisis de los datos de Dureza Vickers representados en el gráfico de la figura 4.51, se puede deducir que:

Las aleaciones mezcladas consideradas separadamente, barras naranja, no experimentan un aumento sustancial entre ellas, aunque si se refleja un ligero aumento con la adición de Sn y con la de Sn y TiCN conjuntamente. Por el contrario, al añadir el refuerzo de TiCN exclusivamente la dureza cae a valores similares a los de la aleación base. La explicación radicaría en la similar porosidad de ambos materiales como se ha indicado al comentar las micrografías.

No obstante, cuando se analiza la serie de aleaciones en las que el Alumix 123 ha sido sometido al proceso de aleado mecánico, barras amarillas, se observa en todos los materiales un aumento significativo en los valores de dureza como se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Valores de dureza en función del tipo de procesado

|             | <b>Aleaciones 123<br/>mezcladas</b> |               | <b>Aleaciones 123<br/>aleación mecánica</b> | <b>Aumento (%)</b> |
|-------------|-------------------------------------|---------------|---|--------------------|
| 123         | 40                                  | 123MA         | 55  | <b>38</b>          |
| 123+Sn      | 45                                  | 123MA+Sn      | 65  | <b>44</b>          |
| 123+TiCN    | 42                                  | 123MA+TiCN    | 67  | <b>60</b>          |
| 123+Sn+TiCN | 50                                  | 123MA+Sn+TiCN | 81  | <b>62</b>          |





## **5. Conclusiones**

A la vista de los ensayos realizados y después del análisis de los resultados obtenidos, se podría establecer las siguientes conclusiones:

1. Las aleaciones/materiales compuestos que presentan mejores características microestructurales son aquellas que han sido aleadas mecánicamente, presentando menor porosidad, mayor homogeneidad y mejor distribución de las zonas ricas en cobre.

2. La adición de estaño origina una menor porosidad, tanto si se realiza mediante mezcla, como si se alea mecánicamente a la aleación base Alumix 123. Igualmente, los mejores resultados se obtienen cuando se utiliza el proceso de molienda de alta energía. Esto podría ser debido, a que gracias a la baja energía superficial del estaño, se mejora el proceso de difusión de la fase líquida.

3. Cuando se añade el refuerzo, TiCN, en general se puede afirmar que la porosidad aumenta. Como en todas las series, los mejores resultados se presentan en aquellos que han sido aleados mecánicamente.

4. La combinación de aleación mecánica a la aleación base, Alumix 123, con la adición de estaño y de refuerzo cerámico, TiCN, mejora notablemente la dureza, pasando de 40 Vickers en el Alumix 123, a un valor de 81 Vickers, en el caso de Alumix 123MA+ Sn+TiCN.

5. Los resultados de las calorimetrías demuestran que las diferencias entre los materiales, por su composición, o por su proceso de obtención, no implican cambios sustanciales entre ellas. Solo se aprecian pequeñas variaciones en aquellos materiales que contienen 0,15 % de Sn, en la zona de fusión de este elemento, (232°C). Igualmente se podría atribuir las pequeñas fluctuaciones observadas en la zona de 547°C, a cambios relacionados con la fase intermetálica de  $Al_2Cu$  que pudiera estar presente.



## **6. Líneas futuras de investigación**

- Como se comentó en el capítulo 4, la simulación y posterior estudio del diagrama de fases de la aleación, Alumix 123, utilizando el programa Thermo-Calc, presenta una alta complejidad, por lo que se sugiere la realización de un estudio detallado de la misma, así como la continuación con la posterior adición de Sn y TiCN.
  
- Estudio de las caracterizaciones térmicas de los polvos de partida, de esta forma se podrían observar las posibles reacciones del material sin sinterizar, a través del DSC y TGA.
  
- Realización de la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas mediante SEM; de esta forma se podría completar el estudio de las microestructuras de las aleaciones/materiales compuestos con imágenes complementarias a las obtenidas en este proyecto fin de carrera mediante LOM.



## **7. Bibliografía**

- [1] Gay, D. Composite materials: design and applications, Ed. CRC Press (2007) 548.
- [2] Dietrich, Alejandro Besednjak. Materiales compuestos (2004) 15-22.
- [3] Guemes, J.A. Materiales compuestos (1997) 28.
- [4] <http://ocw.uc3m.es/mecanica-de-medios-continuos-y-teoria-de-estructuras/elasticidad-resistencia-de-materialesii/material-de-clase-1/materiales-compuestos/capitulo1.pdf>.
- [5] Kainer, K. U. Metal matrix composites: custom-made materials for automotive and aerospace engineering (2006) 314.
- [6] I.M., Low. Ceramic matrix composites: microstructure, properties and applications (2006) 614.
- [7] Campo, E. Alfredo. Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards (2008) 253.
- [8] N., Chawla. Metal matrix composite (2006) 401.
- [9] K., Everett R. Metal matrix composites. Processing and interfaces (1991) 228.
- [10] N., Chawla. Metal matrix composites. s.l. Ed. Springer Science (2006) 401.
- [11] K., Everett R., Metal matrix composites. s.l. Ed. Academic Press (1991) 228.
- [12] Clyne T.W., An introduction to metal matrix composites, Ed. New Cork (1995) 509
- [13] Cesar Edil da Costa, Francisco Velasco López y José Manuel Torralba Castelló, Materiales compuestos de matriz metálica. I parte. Tipos, propiedades, aplicaciones. Ed Revista de metalurgia (2000) 179-192
- [14] Weinert K., Biermann D., Bergmann S., Machining of High Strength Light Weight Alloys for Engine Applications, CIRP Annals - Manufacturing Technology, 56-1 (2007) 105-108



- [15] Cole G. S., Sherman A. M., Light weight materials for automotive applications, *Materials Characterization*, 35-1 (1995) 3-9
- [16] Polmear I. J., *Light alloys, metallurgy of the light metals* (1988) 265-267
- [17] Gibbs J.W., *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*, vol. 1 Longmans, Green, New York, 219
- [18] Nayer A., *The Metals Databook*, Ed. McGraw-Hill (1997) 768
- [19] Coca Rebollero, P., Rosique Jimenez, J., *Teoría-Ensayos-Tratamientos*, *Ciencia de materiales.*, 435-441
- [20] Askeland, Donald R. *Ciencia e ingeniería de materiales*
- [21] Smith, WilliamF., *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*
- [22] <http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/tecnologia-de-polvos>
- [23] Thummler, F. Oberacker, R. *Introduction to powder Metallurgy, Processing and Materials* (1993)
- [24] Ruiz Prieto, Jose Manuel, Cambronero, Luis García, Torralba, Jose Manuel. *Manual de Pulvimetalurgia*
- [25] Dowson G., *Powder metallurgy: the process and its products*, Ed. A. Hilger (1990) 167
- [26] Kuhn H.A., *Powder metallurgy processing : new techniques and analyses*, Ed. Academic Press (1977) 208
- [27] Kaye B.H., *Powder mixing*, Ed. Chapman & Hall (1997) 263
- [28] *Powder Metallurgy, materials, processes and applications*, European Commission's Leonardo da Vinci
- [29] <http://www.uco.es>
- [30] Rockland, J. G. R., *The determination of the mechanism of sintering*, Ed. Acta Met
- [31] German, Randall M., *Sintering Theory and practice*, Ed. John Wiley and Sons (1996)



- [32] German, Randall M., Liquid phase sintering, Ed. Plenum Press (1985)
- [33] A. Bas, Dr Joan. Post-sintering Heat Treatments (1998)
- [34] Fleetwood M.J., Mechanical alloying – the development of strong alloys, Materials Science and Technology, 2 (1986) 1176-1182.
- [35] Schaffer G.B., McCormick P.G. Mechanical alloying, Metals Forum, 16-2, (1992) 91-97
- [36] Suryanarayana C., Ivanov E., Mechanical alloying for advanced materials, Materials Science and Technology 2003 Meeting, Powder Materials: Current Research and Industrial Practices III (2003) 169-178
- [37] Ruiz-Navas E.M., da Costa C.E., Velasco F., Torralba, J.M., Aleación mecánica: método de obtención de polvos metálicos y materiales compuestos, Metal., 36 (2000) 279-286
- [38] Roming, Jr. A. D. Interdiffusion in  $\beta$  phase Cu-Al Alloys. Journal of applied physics, (1983) 89-91
- [39] E. M. Ruiz-Navas, M. L. Delgado y J. M. Torralba. Aluminio pulvimetalúrgico: desarrollo y mejora de sus aleaciones. Revista de metalurgia, (2008) 206-214
- [40] Delgado Tienda, Maria Luisa. Sinterización con fase líquida de aleaciones de aluminio de la serie 2xxx. Estudio de su aleación mecánica, adición de estaño y refuerzo con TiCN, (2) 114-128.
- [41] Gil Mur, F. Metalografía, Ediciones UPC(2005) 19-27.
- [42] Benjamin J.S., Volin T.E., The Mechanism of Mechanical Alloying, Metallurgical Transactions, (1974) 1929-1934.
- [43] Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, 2ª Ed. (2001)
- [44] I. J. Polmear, Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, 2ª Ed. (1989)